

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

AVALUACIÓ DELS PESOS MOLECULARS DE LA CEL·LULOSA

MEMÒRIA

Autora: Julia García Cueto

Director: Jordi Bou Serra

Convocatòria: Gener 2018



**Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona**



Resum

L'objectiu principal d'aquest projecte és avaluar els pesos moleculars de la cel·lulosa.

Per assolir l'objectiu ha estat necessària una introducció teòrica prèvia sobre aspectes relacionats amb la cel·lulosa, com és el cas dels diversos orígens, de les seves propietats, dels diferents tipus de pesos moleculars dels polímers i de les tècniques existents per avaluar-los.

Seguidament, mitjançant una recerca bibliogràfica, s'explica amb detall els procediments que s'han fet servir per a dissoldre la cel·lulosa a partir de diversos dissolvents. Aquí es poden trobar les condicions de dissolució, el temps necessari, les quantitats de cada reactiu i un resum indicant els tipus de cel·lulosa que s'ha aconseguit dissoldre amb cadascun dels dissolvents utilitzats.

Els mètodes que han permès avaluar els pesos moleculars en aquest projecte han estat dos: la viscositat i la cromatografia GPC. De cadascun d'ells hi ha una introducció teòrica i, posteriorment, s'especifiquen els passos seguits per a dur a terme ambdues avaluacions.

A continuació es mostra un seguit de resultats. Primerament, es troben els espectres d'infraroig i de raig X que permeten caracteritzar tots els tipus de cel·lulosa que s'han utilitzat al llarg del projecte. Seguidament, es menciona quin és el millor dissolvent per dissoldre la cel·lulosa d'entre els utilitzats que, en aquest cas, ha estat el tartrat sòdic de ferro. Finalment, s'exposen els valors de pes molecular (en número, en pes i viscosimètric) de les cel·luloses obtinguts mitjançant viscositat i cromatografia GPC. En general, es pot dir que el pes molecular que s'ha obtingut del cotó és d'aproximadament 1.000.000 g/mol, mentre que el de la cel·lulosa industrial es troba al voltant de 300.000 g/mol.

S'ha fet també un estudi econòmic i un estudi sobre l'impacte ambiental que provoca la realització de la part experimental del projecte.

El treball conclou amb l'assoliment dels objectius: avaluar els pesos moleculars de la cel·lulosa a partir de diverses tècniques, passant per l'estudi de dissolució del polímer en qüestió.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	2
1. GLOSSARI	5
2. INTRODUCCIÓ	7
2.1. Motivació del treball	7
2.2. Abast del treball	7
2.3. Teoria 1: La cel·lulosa i les seves propietats	8
2.4. Teoria 2: Obtenció de la cel·lulosa	13
2.5. Teoria 3: Cel·luloses de nova generació – cel·luloses nanocrystal·lines.....	15
2.6. Teoria 4: Pesos moleculars de la cel·lulosa	18
2.7. Teoria 5: Tècniques d'avaluació de pesos moleculars de polímers	20
3. OBJECTIUS	26
3.1. Generals	26
3.2. Particulars	26
4. MATERIALS I EQUIP	28
4.1. Cel·luloses d'origen divers.....	28
4.2. Dissolvents de la cel·lulosa	31
4.3. Equips de cromatografia.....	44
4.4. Sistemes d'avaluació de la viscositat	46
5. RESULTATS	49
5.1. Caracterització de les cel·luloses	49
5.2. Dissolució de les cel·luloses: quin dissolvent és el millor?	59
5.3. Avaluació de pesos moleculars	60
5.4. Comparació dels resultats per producte i/o tècnica	68
6. PLANIFICACIÓ	70
7. ESTUDI ECONÒMIC	72
8. IMPACTE AMBIENTAL	76
CONCLUSIONS	79
AGRAÏMENTS	81

BIBLIOGRAFIA

82

1. Glossari

E: energia (J)

FeTNa: tartrat sòdic de ferro

DMA: dimetilacetamida

TBAF: fluorur de tetrabutylamoni

DMSO: dimetilsulfòxid

p/v: pes/volum

GPC: cromatografia per permeabilitat en gel (Gel Permeation Chromatography)

SEC: cromatografia d'exclusió de grandària (Size – Exclusion Chromatography)

HPLC: cromatografia líquida d'alta eficàcia (High Performance Liquid Chromatography)

PD: polidispersitat

2. Introducció

2.1. Motivació del treball

Avui en dia, l'estat del medi ambient i la contaminació que està patint comença a ser una preocupació per a tothom: molts processos de producció són contaminants i hi ha molta utilització de productes plàstics els quals, la majoria d'ells, acaben abocats al mar i sense la oportunitat de ser reciclats.

Per evitar aquests problemes, sobretot l'últim esmentat, les indústries i la societat començaran a utilitzar plàstics biodegradables i sostenibles en un futur no molt llunyà en les seves vides quotidianes. Aquests polímers es degraden de manera natural després de la seva utilització, donant lloc a subproductes naturals com gasos, aigua, biomassa i sals inorgàniques, els quals no són nocius pel medi ambient.

Una de les possibilitats que es planteja com a matèria primera per a la fabricació de plàstics biodegradables és la cel·lulosa. Així doncs, al llarg del treball s'estudien diversos aspectes d'aquest polímer, tant teòrics com obtinguts experimentalment al laboratori, per a poder començar a tenir informació i seguir amb la futura recuperació del medi ambient.

La cel·lulosa és el compost químic natural més abundant en el medi ambient, no obstant, degut a les seves característiques i propietats oposa una dificultat per ser treballada. Per aquesta raó, una de les motivacions principals del treball, a banda d'introduir un polímer sostenible com s'ha dit anteriorment, és aconseguir conèixer certs aspectes que permetin fer manejable la cel·lulosa dins d'un laboratori com, per exemple, saber com es dissol i quin és el seu pes molecular.

2.2. Abast del treball

L'abast principal del projecte és la determinació del pes molecular de la cel·lulosa, ja que la introducció d'un material sostenible fa necessària la determinació de les seves propietats més importants.

Tots els procediments de dissolució que s'exposen durant el treball i totes les tècniques utilitzades per a avaluar el pes molecular del polímer es realitzen sobre diversos tipus de cel·luloses: cel·lulosa industrial, cel·lulosa bacteriana, cotó i nata de coco. Així doncs, amb el treball es pretén fer una comparativa dels resultats obtinguts en funció dels tipus de cel·luloses, dels dissolvents més útils i de les tècniques d'avaluació de pesos moleculars.

2.3. Teoria 1: La cel·lulosa i les seves propietats

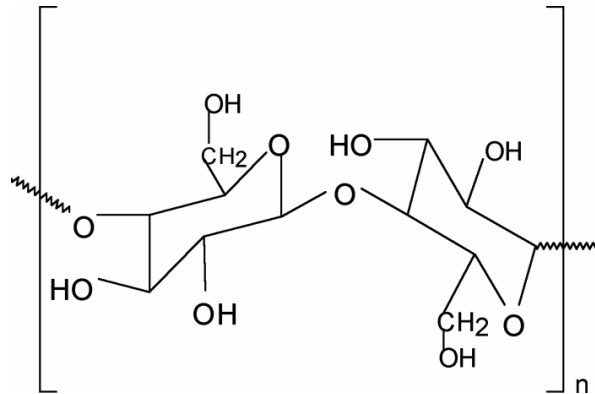
La cel·lulosa és el biopolímer més abundant a la terra i és reconegut com el major component de la biomassa vegetal, constituint el major percentatge dels polímers de la terra, fins i tot major que el percentatge de tots els altres junts [1]. Aquest material va ser descobert l'any 1838 per Anselme Payen, un químic francès que va obtenir fibres d'un material que tenia la mateixa fórmula química que el sucre i el midó mentre tractava diferents teixits vegetals amb àcids. És un polímer que ha estat utilitzat com a matèria primera des de fa més de 150 anys i, actualment, s'estima una síntesi anual mitjançant la fotosíntesi d'entre les 10^{11} i 10^{12} tones [2].

La utilització de la cel·lulosa és principalment per a tres propòsits: en forma de fusta per fer-se servir com a material per la construcció, per a produir energia i per formar pasta de paper. De les polpes de cel·lulosa que es produeixen, la majoria (un 97,5%) s'utilitza en la fabricació de paper i cartró, mentre que el 2,5% restant es destina a les indústries químiques tant per produir fibres i pel·lícules de cel·lulosa regenerades com per sintetitzar diversos èsters i èters de cel·lulosa [2].

Dins de la història dels polímers, la cel·lulosa ocupa un lloc important ja que va ser utilitzada per fer alguns dels primers polímers sintètics, entre els que es troba el nitrat de cel·lulosa, l'acetat de cel·lulosa i el raíó [3]. Actualment, és una font molt important per la demanda creixent de materials biocompatibles, renovables i ecològics.

- ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA CEL·LULOSA

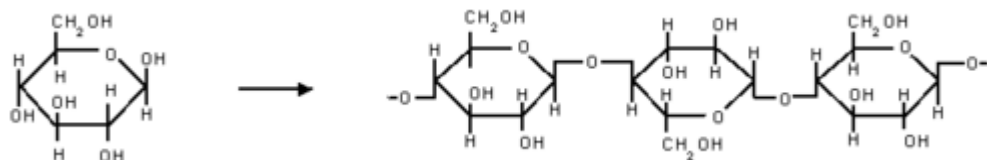
La cel·lulosa és un polisacàrid compost únicament per un monòmer de sucre, la glucosa. Rep el nom de homopolisacàrid degut a que està compost per un únic tipus de monosacàrid. Conté des de varis centenars fins a diversos milers d'unitats de β – glucosa, unides mitjançant enllaços β -1,4-O-glucosídics, i es diferencia del midó per la presència de grups $-\text{CH}_2\text{OH}$ alternats per sobre i per sota del pla de la molècula. La cel·lulosa, al ser un polímer lineal i sense ramificacions, permet que es puguin unir unes molècules a altres per formar estructures rígides ja que no disposa de cadenes laterals [4]. A la imatge 1 es pot observar l'estructura de la cel·lulosa.



Imatge 1: Estructura de la cel·lulosa [4]

Aquest polisacàrid forma part de l'estructura de les plantes ja que compona els teixits i les parets que les sostenen. Generalment, es troba combinat amb lignina, hemicel·lulosa, pectines y àcids grassos [5]. Dins del món de la vegetació, la cèl·lula vegetal jove conté aproximadament un 40% de cel·lulosa, la fusta un 50% i el cotó un 90%, sent aquest últim l'exemple més pur de cel·lulosa present en la natura [4].

Des del punt de vista de la química, la cel·lulosa és un polímer natural $(C_6H_{10}O_5)_n$, amb un valor mínim de $n = 200$, format per un gran nombre d'unitats de glucosa. Les cadenes, unides mitjançant ponts d'hidrogen, donen lloc a microfibrilles, les quals s'uneixen per obtenir fibrilles i així produir fibres visibles. El seu pes molecular oscil·la entre els centenars i els milers, amb valors d'entre 50.000 i 2.500.000 g/mol, els quals corresponen entre unes 300 i 15.000 unitats de glucosa [5].



Imatge 2: Reacció global d'obtenció de la cel·lulosa a partir del seu monòmer [4]

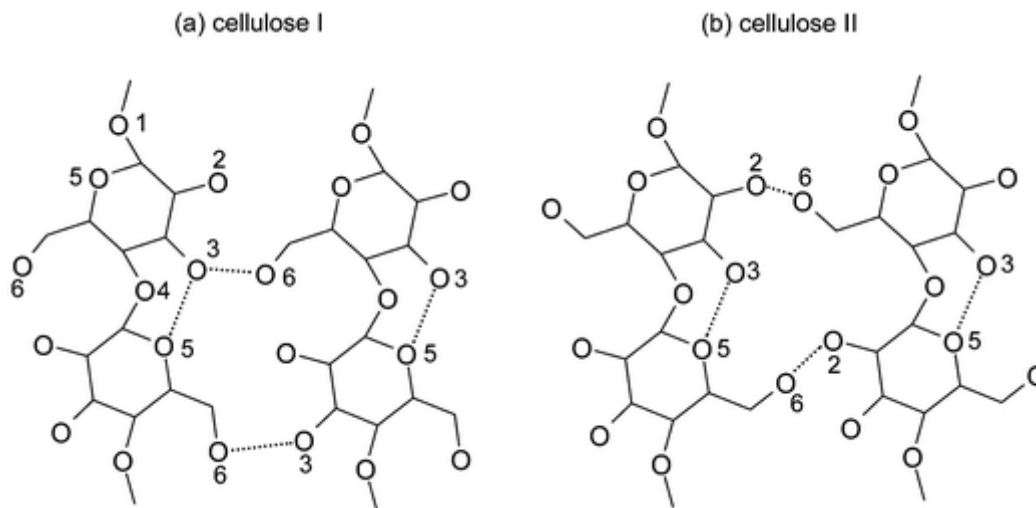
Com s'observa a la imatge 2, a la part esquerra es troba el monòmer de la cel·lulosa que és la β - glucosa, i a la dreta es troba un conjunt de glucoses unides. La cel·lulosa té una estructura lineal o fibrosa en la que s'estableixen diversos ponts d'hidrogen entre els grups hidroxil de diferents cadenes juxtaposades de glucosa, fent així que el conjunt sigui insoluble en aigua [4].

La cel·lulosa pot arribar a formar 6 estructures cristal·lines diferents: cel·lulosa I, cel·lulosa II, cel·lulosa III_I, cel·lulosa III_{II}, cel·lulosa IV_I i cel·lulosa IV_{II}. De totes aquestes, només la cel·lulosa I i la cel·lulosa II es troben a la natura, mentre que la resta s'obtenen a partir de transformacions químiques o amb tractaments tèrmics [6].

La cel·lulosa I es divideix en dues sub-formes, I_α i I_β , on la primera té la cel·la unitària tricíclica i s'obté mitjançant la síntesi dels bacteris i les algues, i la segona es troba de forma natural en les plantes amb una cel·la unitària monocíclica.

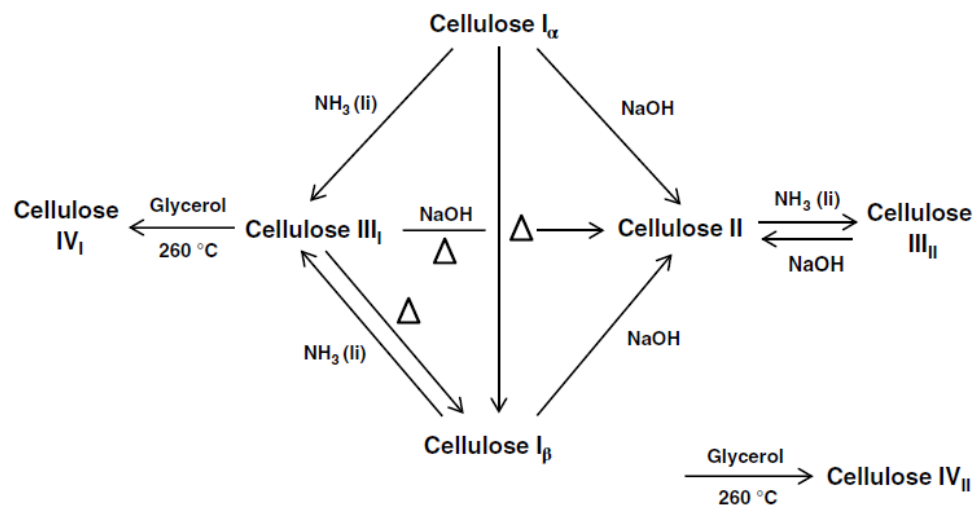
La cel·lulosa II es pot obtenir de la natura o bé a partir d'un procés de regeneració i mercerització de la cel·lulosa. Aquesta estructura és la que presenta un major grau de cristal·linitat i estabilitat termodinàmica [7].

Les estructures d'aquestes dues cel·luloses són les que es mostren a la imatge 3. En el cas de l'estructura de la cel·lulosa I, les cadenes de β -1,4-glucano es troben ordenades de forma uniaxial, a diferència de les cadenes de l'estructura de la cel·lulosa II que estan ordenades de forma aleatòria.



Imatge 3: Estructura de la cel·lulosa I i de la cel·lulosa II [8]

A partir d'aquestes dues estructures cristal·lines de la cel·lulosa, es poden obtenir les altres formes mencionades anteriorment mitjançant les transformacions químiques que s'observen a la imatge 4.



Imatge 4: Transformacions químiques per a obtenir les formes cristal·lines de la cel·lulosa [9]

• PROPIETATS DE LA CEL·LULOSA

Com tot compost químic, la cel·lulosa també té unes propietats que la caracteritzen. Així doncs, és insoluble en aigua (tot i que és una substància higroscòpica que absorbeix entre un 8% i un 14% d'aigua), és combustible i reacciona amb oxidants forts. També, la que prové de la fusta, és flexible, resistent i lleugera.

Per una banda, presenta diverses propietats físiques relacionades amb la informació tècnica de la cel·lulosa [10]:

- Densitat: entre 1,27 i 1,61 g/cm³
- Punt de fusió: no en presenta ja que no es fon, sinó que a l'escalfar-la a temperatures elevades es degrada.
- Temperatura de transició vítria: al voltant de 230 °C quan es troba seca, però aquest valor disminueix a mesura que augmenta la quantitat d'aigua que conté.
- Índex de refracció: 1,62 en l'eix paral·lel de les fibres i 1,54 en l'eix perpendicular de les fibres.
- Calor de combustió: 17,46 J/g
- Coeficient de conductivitat tèrmica: 0,255 kJ/(h·m·K) si l'empaquetament és petit i 0,920 kJ/(h·m·K) si l'empaquetament és gran.
- Àrea específica: 10 – 200 m²/g

Per l'altra, les propietats de la cel·lulosa varien en funció de la matèria prima que s'utilitza per a la seva fabricació. Existeixen cel·luloses de fibra llarga (softwood pulp), les quals tenen una longitud d'entre 2,5 i 4,5 mm i són més resistents que les cel·luloses de fibra curta (hardwood pulp), amb una llargada que pot variar entre 0,7 i 1,8 mm. La matèria primera de les fibres llargues és bàsicament el pi, en canvi, per a les fibres curtes pot ser tant l'eucaliptus com el bedoll [5].

En cas en que la finalitat de la cel·lulosa sigui produir paper, les principals propietats que s'han de mesurar per comprovar i verificar el seu comportament són les següents [5]:

- Volum específic: interessa que les fibres siguin d'alt volum específic ja que permeten obtenir una fulla de paper amb igual gruix però amb un menor pes.
- Índex de tensió: permet mesurar la resistència a tracció del paper.
- Índex de esquinçat: mesura l'energia necessària per trencar un paper aplicant-hi poca força, amb un moviment de mans, per exemple.
- Llargada de la fibra: mesura la llargada en mil·límetres de les fibres de la cel·lulosa.
- Capacitat de drenar: permet mesurar la facilitat amb que la cel·lulosa evacua l'aigua que conté. Aquesta propietat és important quan el contingut d'aigua es troba entre el 98% i el 99% en pes en el moment de la formació de la fulla de paper.
- Contingut de fins: mesura la quantitat d'elements de la cel·lulosa que no són fibra.
- Viscositat: mesura la fricció interna d'una mescla d'aigua amb fibres de cel·lulosa.
- Distribució del contingut: és el pes del contingut de la cel·lulosa. Aquest contingut es classifica en α – cel·lulosa (cel·lulosa pròpiament dita), β – cel·lulosa (cel·lulosa degradada, tallada, amb una mica de hemicel·lulosa), γ – cel·lulosa (principalment hemicel·lulosa), lignina, cendres (principalment compostos de silici) i altres (àcids resinosos i àcids grassos)

Finalment, com s'ha vist anteriorment, el pes molecular de la cel·lulosa és molt divers i això provoca que el grau de polimerització variï molt. Depenent de la font d'obtenció de la cel·lulosa, el nombre d'unitats repetitives del monòmer és diferent i, per tant, el grau de polimerització forma part de les propietats importants de la cel·lulosa.

A la taula 1 es troba un seguit d'exemples de diverses fonts de cel·lulosa amb els seus respectius graus de polimerització [2].

Font d'obtenció de cel·lulosa	Grau de polimerització
Fusta de diferents espècies	6.000 – 10.000
Lli tèxtil	8.000 – 9.000
Polpa de fusta	500 – 3.500
Cotó	10.000 – 15.000
Raió (seda artificial)	300 – 500
Acetat de cel·lulosa	200 - 350

Taula 1: Graus de polimerització de diversos tipus de cel·lulosa

2.4. Teoria 2: Obtenció de la cel·lulosa

La cel·lulosa es pot obtenir a partir de la fusta per fer paper, principalment, a partir de la fermentació bacteriana i a partir d'algues.

En el cas en que l'origen sigui la fusta, es troben dos tipus de polpa a partir de la qual s'obté el paper: la polpa química i la polpa mecànica [4]. La química s'obté a partir d'un procés de cocció de la fusta mitjançant una hidròlisi a altes temperatures i pressions, després d'haver transformat la fusta en petites estelles, per tal de dissoldre la lignina que contingui i alliberar les fibres de cel·lulosa. Existeixen diverses polpes químiques depenent dels additius que s'afegeixin durant la cocció, obtenint així el tipus kraft o al sulfat i el tipus sulfit. Aquests noms són aportats pels processos de cocció ja que en el tipus kraft o al sulfat la cocció de les estelles es fa amb sosa càustica (NaOH), mentre que en l'altre tipus es fa amb una solució àcida. Existeix un tercer tipus de procés on les estelles s'escalfen amb vapor i es tracten amb diversos productes químics abans de moldre-les.

La cel·lulosa o polpa química es caracteritza per tenir un rendiment total relativament baix, entre un 40% i un 60%.

Per altra banda, la cel·lulosa o polpa mecànica s'obté molent i triturant la fusta mitjançant un procés a altes temperatures i pressions. Posteriorment, la pasta resultant es classifica, es neteja i es blanqueja. A diferència de la cel·lulosa química, la cel·lulosa mecànica que s'obté té un rendiment alt, entre un 85% i un 95%; però, en canvi, és menys resistent. Aquesta última característica és deguda a que les fibres han sigut tallades durant el procés de fabricació. No obstant, aquest tipus de polpa és molt utilitzada per fabricar paper de

diaris i paper per escriptura de menor qualitat ja que adquireix un color groguenc quan s'oxida la lignina que hi ha present. És un procés que converteix en polpa el 95% de la fusta.

Pel que fa a la cel·lulosa bacteriana, el procés d'obtenció es pot realitzar mitjançant fermentació en cultiu estàtic, en cultiu agitat i en bioreactors de tipus air-lift.

En primer lloc, en la fermentació per cultiu estàtic s'obté una cel·lulosa bacteriana en forma de gel o de pel·lícula. Mitjançant estudis realitzats, se sap que els microorganismes que s'encarreguen de la fermentació augmenten la seva població i la producció de cel·lulosa al principi del procés degut a la presència d'oxigen dissolt que es troba en el medi i, en canvi, a mesura que les molècules d'oxigen disminueixen, també ho fa l'activitat dels bacteris. Per aquest motiu, un cop s'ha format la pel·lícula de cel·lulosa, només els bacteris que es troben a la superfície mantenen la seva activitat bacteriana ja que es troben en contacte amb l'oxigen de l'entorn (interfase aire – líquid), mentre que els bacteris que estan situats en zones inferiors veuen la seva activitat reduïda. A mesura que augmenta el temps de fermentació, la pel·lícula de cel·lulosa es torna més espessa i més gruixuda degut a la generació de noves capes per part dels bacteris superficials [11] [12].

No obstant, aquesta tècnica de fermentació presenta com a inconvenients el llarg període de temps que es necessita per a que es realitzi completament la fermentació i la gran superfície requerida per augmentar la interfase aire – líquid [13].

Pel que fa a la fermentació de cultiu agitat, és una tècnica interessant ja que es produeix un augment del contacte entre els bacteris i l'oxigen dissolt en el medi de fermentació, necessitat important per a que els bacteris puguin dur a terme la seva activitat. Per poder obtenir aquest contacte bacteri – oxigen s'utilitzen uns bioreactors airejats, però tenen l'inconvenient de que es pot produir l'oxidació de la font de carboni. Com a exemples de bioreactors airejats es troba el bioreactor de tanc agitat, el bioreactor de discs rotatoris i el bioreactor de film. Aquests dos últims formen part de la família de bioreactors de pel·lícula.

Finalment, es van crear els bioreactors de tipus air-lift per tal d'obtenir cel·lulosa bacteriana mitjançant una agitació amb una corrent de gas, normalment aire o oxigen. Aquest tipus de bioreactor va sorgir com alternativa dels bioreactors de tanc agitat, els qual tenen l'inconvenient de que a mesura que el medi de cultiu augmenta el seu contingut en cel·lulosa, també ho fa la viscositat, cosa que impedeix una correcta agitació i redueix el contingut d'oxigen dissolt [14].

A més de solucionar aquesta problemàtica, els bioreactors de tipus air-lift presenten com a avantatge la disminució dels costos d'energia durant l'agitació de la mescla. Així doncs, el consum d'energia per a un reactor de tipus air-lift per a produir 1 gram de cel·lulosa

bacteriana és de 0,126 kW·h, en canvi, per al mateix medi de cultiu i la mateixa operació en un reactor de tanc agitat el consum és de 0,663 kW·h [14].

Per últim, un altre aspecte que el diferencia del bioreactor de tanc agitat és el tipus de cel·lulosa obtinguda. Mentre en el reactor air-lift es forma una única esfera de cel·lulosa, en el de tanc agitat s'obté cel·lulosa en forma fibrosa.

Si s'observa a l'apartat 2.5. *Teoria 3: Cel·luloses de nova generació – cel·luloses nanocristal·lines* que es troba a continuació, es pot trobar tant informació general de la cel·lulosa bacteriana com les seves propietats físiques.

2.5. Teoria 3: Cel·luloses de nova generació – cel·luloses nanocristal·lines

La cel·lulosa nanocristal·lina és un material nanomètric que es genera a partir de les fibres de cel·lulosa convencionals. S'ha convertit en un material de gran interès en els darrers anys en l'àmbit científic i empresarial ja que, al ser processat a partir de la cel·lulosa natural, té unes propietats físicomecàniques excel·lents: presenta una resistència com el kevlar, és més fort que l'acer i és renovable i biodegradable [15].

La cel·lulosa nanocristal·lina, coneguda també com a nanocel·lulosa, es pot obtenir mitjançant dos processos: homogeneïtzació i hidròlisi àcida. En el cas de la homogeneïtzació, una tècnica utilitzada es fa a partir d'ultrasons, la qual contribueix a l'extracció i aïllament de la microcel·lulosa i de la nanocel·lulosa de diverses fonts de material cel·lulòsic, com és el cas de la fusta, les fibres de polpa i els residus que contenen cel·lulosa. En aquesta tècnica, les forces ultrasòniques trenquen l'estructura de la biomassa i fan disponible la part fibrosa [16]. En canvi, per a la hidròlisi àcida, les forces trenquen les fases amorfes de la cel·lulosa – fases menys denses que les cristal·lines – donant lloc a només les molècules cristal·lines.

Degut a les seves espectaculars propietats, la cel·lulosa nanocristal·lina s'utilitza en camps tan importants i diversos com la medicina, el tractament d'aigües i l'electrònica.

Un cas especial de la cel·lulosa nanocristal·lina és la cel·lulosa bacteriana. Aquesta és un polímer sintetitzat principalment per bacteris del gènere *Acetobacter*, i dins d'aquest es troba el *A. Xylinum*, el qual ha estat utilitzat com a microorganisme model per a la majoria d'estudis de cel·lulosa bacteriana [17]. Posteriorment, aquest bacteri ha estat reclassificat i s'ha inclòs en el gènere *Gluconacetobacter*, amb el nou nom de *Gluconacetobacter Xylinum* i està considerat l'espècie amb major capacitat productora. No obstant, també hi han altres bacteris que permeten la fabricació d'aquest tipus de cel·lulosa, com és el cas

dels gèneres *Rhizobium*, *Agrobacterium* i *Sarcina*.

El motiu pel qual aquest tipus de bacteris produeixen cel·lulosa en presència d'oxigen ha estat discutit diverses vegades i s'han donat tres possibles raons. La primera fa referència a que el bacteri produeix cel·lulosa per crear una pel·lícula i així mantenir una posició més propera a la superfície on es cultiva. La segona raó es basa en la producció de cel·lulosa per tal de tenir protecció en front a la radiació ultraviolada. La tercera i última raó sorgeix de la idea de que els bacteris produeixen la cel·lulosa com a "gàbia" per protegir-se de ions metàl·lics, mentre els nutrients es poden obtenir fàcilment per difusió [18].

Existeixen diversos aspectes que diferencien la cel·lulosa bacteriana de la cel·lulosa vegetal. En primer lloc, la cel·lulosa bacteriana es considera un producte específic del metabolisme per tal d'actuar com a capa protectora, mentre que la cel·lulosa obtinguda de les plantes té un paper més estructural [19].

En segon lloc, l'estructura molecular de la cel·lulosa que se sintetitza mitjançant bacteris és idèntica a la de la cel·lulosa vegetal però, no obstant, la cel·lulosa bacteriana presenta un elevat grau de puresa ja que no conté hemicel·lulosa, lignina ni pectina, a diferència de la que es troba a la natura [17].

Finalment, una altra diferència important entre ambdues cel·luloses està relacionada amb les propietats físiques ja que la cel·lulosa bacteriana té major cristallinitat (entre el 60 i el 70%), major durabilitat, major resistència mecànica i a tracció, major facilitat per donar forma i major biocompatibilitat. A més, presenta un major grau de polimerització, una major capacitat per a retenir l'aigua i una alta estabilitat tant mecànicament com tèrmica [17].

Degut a aquestes característiques esmentades, afegint que es pot reconvertir en una estructura reticulada i tridimensional, la cel·lulosa bacteriana és útil en diverses aplicacions en el món de la biotecnologia, la microbiologia i la ciència dels materials, i té un alt interès en àmbits relacionats amb paper, tèxtil, indústria alimentària, salut i cosmètica [17].

En la taula 2 es pot observar més diferències entre la cel·lulosa bacteriana i la cel·lulosa vegetal [17].

Característica	Cel·lulosa bacteriana	Cel·lulosa vegetal
Grau de polimerització	16.000 – 20.000	13.000 – 14.000
Mòdul de Young (kPa)	4,9	0,085 (cotó)
Temperatura de degradació (°C)	200 - 270	150 (cotó)

Taula 2: Diferències entre la cel·lulosa bacteriana i la cel·lulosa vegetal

En quant a les propietats físiques de la cel·lulosa bacteriana, a banda de les que s'han comentat anteriorment, també té unes excel·lents propietats mecàniques gràcies a l'alta cristal·linitat i a l'estructura nanomètrica que presenta, cosa que fa que es converteixi en un material adequat pel reforç. Pel cas de l'estudi de làmines seques, per exemple, els valors de mòdul d'elasticitat poden variar entre 16 i 18 GPa de manera isotròpica, depenent de si el mètode d'assecat és únicament amb aire o es realitza amb un premsat en calent. A més, presenta un esforç a tracció de 260 MPa i una deformació del 2,1%.

En el cas de la cristal·linitat, és una característica molt important ja que, com s'ha comentat anteriorment, és molt major que la que presenta la cel·lulosa vegetal i és la característica que fa que tingui millors propietats mecàniques. La seva estructura està composta per dos tipus de cel·lulosa, la I_{α} i la I_{β} , que tenen cel·les unitàries tricliniques i monocliniques, respectivament.

A més, un cop s'ha purificat, la cel·lulosa bacteriana és una cel·lulosa metabòlicament inert, no tòxica, no al·lèrgica, biocompatible i biodegradable [17].

No obstant, la cel·lulosa bacteriana no només presenta unes propietats quan es troba en condicions normals, sinó que es poden modificar i, fins i tot, potenciar si s'agreguen components al cultiu de producció. En introduir components com derivats de la cel·lulosa, àcids sulfònics, fosfats d'alquil i altres polisacàrids com midó i dextran, es modifica la morfologia macroscòpica, la resistència a tracció, la densitat òptica i propietats relacionades amb l'absorció. A banda d'aquests, també es poden afegir combinacions d'altres substàncies que continguin alumina, poliacrilamida, gelatina, col·lagen, entre d'altres [19].

2.6. Teoria 4: Pesos moleculars de la cel·lulosa

Una de les variables més importants dels polímers, a partir de la qual permet caracteritzar-los i defineix fonamentalment les seves propietats físiques i químiques, és el pes molecular.

Existeixen principalment dos tipus de pesos moleculars: el pes molecular mitjà en número (M_n) i el pes molecular mitjà en pes (M_w). No obstant, segons la tècnica utilitzada per avaluar el polímer s'obtenen uns altres tipus de pesos moleculars com, per exemple, el pes mitjà viscosimètric (M_v) o el pes M_z .

El pes molecular mitjà en número mesura el número de molècules d'una massa determinada [20]. Les tècniques utilitzades per a obtenir el valor de M_n utilitzen dissolucions de polímers i, per tant, el resultat correspon al número de molècules dissoltes per unitat de volum de dissolució. L'expressió utilitzada per a obtenir el resultat és la següent:

$$M_n = \frac{\sum(N_x \cdot M_x)}{\sum N_x} \quad (\text{Eq 1})$$

sent N_x el número d'espècies que tenen un pes molecular M_x

Si s'estudia la cadena polimèrica fraccionada, és usual calcular el pes de cada fracció on s'expressa el pes molecular M_n en funció de la fracció de pes. En aquest cas, l'expressió que resulta és:

$$M_n = \frac{\sum(N_x \cdot M_x)}{\sum N_x} = \frac{\sum\left(\frac{W_x}{M_x} \cdot M_x\right)}{\sum \frac{W_x}{M_x}} = \left(\frac{\sum \frac{W_x}{M_x}}{\sum W_x}\right)^{-1} = \left(\sum \frac{\omega_x}{M_x}\right)^{-1} \quad (\text{Eq 2})$$

on $W_x = N_x \cdot M_x$, sent W_x el pes de les molècules que tenen un pes molecular M_x

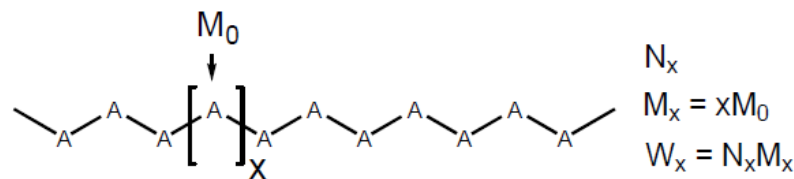
ω_x és la fracció màssica

El pes molecular mitjà en pes és el que s'obté amb tècniques com la dispersió de la llum, i expressa una mesura ponderada de les fraccions de pes de les molècules d'una determinada grandària [20]. El càlcul de M_w es realitza de la següent manera:

$$M_w = \sum (\omega_x \cdot M_x) = \frac{\sum (W_x \cdot M_x)}{\sum W_x} = \frac{\sum (N_x \cdot M_x^2)}{\sum (N_x \cdot M_x)} \quad (\text{Eq 3})$$

sent N_x, M_x i ω_i el mateix concepte que en el cas del pes molecular en número

A la imatge 2 es mostra gràficament, mitjançant l'estructura teòrica d'un polímer, a què fa referència cada terme de les equacions (Eq 1), (Eq 2) i (Eq 3) anteriors.



Imatge 5: Estructura teòrica d'un polímer [21]

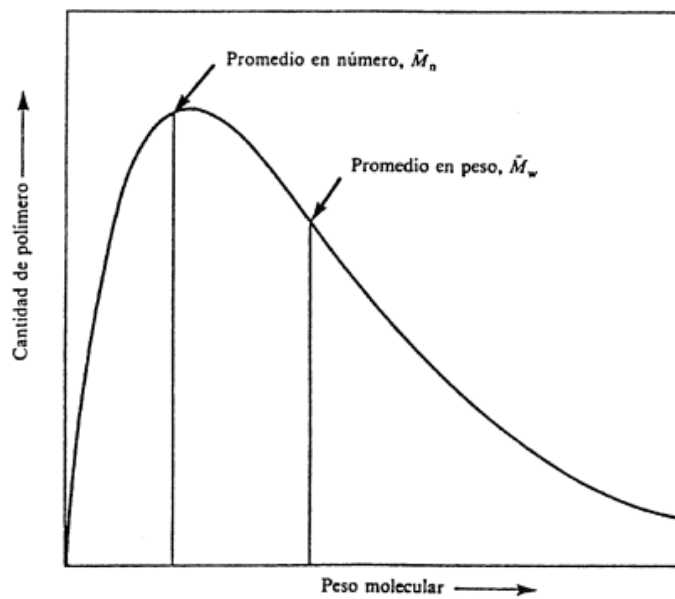
A partir del pes molecular mitjà en pes i del pes molecular mitjà en número es pot obtenir la polidispersitat del polímer [20]. Aquesta representa l'amplada de la distribució dels pesos moleculars, és a dir, la varietat de pesos moleculars de les diferents cadenes polimèriques del polímer.

La polidispersitat es calcula de la següent manera, mitjançant l'equació 4:

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Eq 4})$$

Si PD és major a 1, vol dir que hi ha una certa dispersió de pesos moleculars, per tant, hi ha diferència entre els pesos moleculars d'unes cadenes respecte a les altres i la campana de distribució de la imatge 6 serà ampla. En canvi, si PD té el valor de la unitat significa que hi ha una homogeneïtat en els pesos moleculars de totes les cadenes del polímer i la campana de distribució serà estreta.

Com s'observa, $PD \geq 1$ i, per tant, $M_w > M_n$.



Imatge 6: Corba de distribució de pesos moleculars d'un polímer [20]

2.7. Teoria 5: Tècniques d'avaluació de pesos moleculars de polímers

Existeixen diversos mètodes per avaluar els pesos moleculars dels polímers, tant físics com químics, i es poden classificar en dos tipus: absoluts i relatius. Els mètodes absoluts mesuren directament el pes molecular i només depenen de conceptes teòrics, en canvi, els relatius requereixen un calibratge previ que utilitza un mètode absolut per mesurar el pes molecular. En general, els mètodes absoluts són més cars i impliquen grans temps i, pel contrari, els relatius són més econòmics i més fàcils de realitzar.

En la taula 3 es mostra tant el nom que reben aquestes tècniques, el tipus de pes molecular que es mesura com el rang de la seva aplicació [22].

Mètode	Tipus de pes molecular	Rang d'aplicació (g/mol)
Dispersió de la llum	M_w	$> 10^8$
Osmometria de membrana	M_n	$10^4 - 10^6$
Osmometria en fase vapor	M_n	Fins a $4 \cdot 10^4$
Mètode isopièstic	M_n	Fins a $2 \cdot 10^4$
Ebulliometria	M_n	Fins a $4 \cdot 10^4$
Crioscòpia	M_n	Fins a $5 \cdot 10^4$
Anàlisi de grups terminals	M_n	Fins a $2 \cdot 10^4$
Osmodiàlisi	M_n	$500 - 2,5 \cdot 10^4$
Equilibri de sedimentació	M_z	$> 10^8$
Ultracentrifugació	M_z, M_w	$> 10^8$
Cromatografia GPC	M_n, M_w, M_z	$> 10^8$
Espectrometria de masses	M_n, M_w, M_z	Fins a 10^7
Viscosimetria	M_v	$> 10^8$
Cromatografia combinada amb LS i viscosimetria	M_n, M_w, M_z, M_v	$> 10^8$

Taula 3: Tècniques d'avaluació de pesos moleculars de polímers

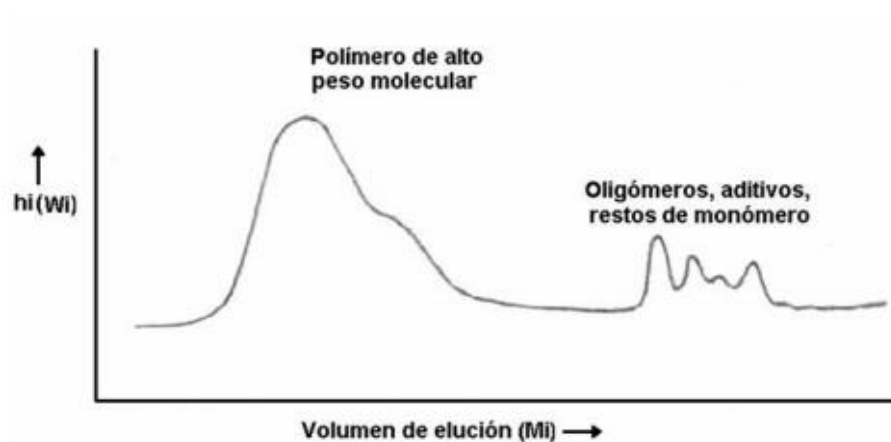
A continuació es detallen algunes de les tècniques existents per a avaluar els pesos moleculars dels polímers, dos de les quals s'han utilitzat al laboratori experimentalment: la cromatografia GPC i la viscositat.

- CROMATOGRAFIA PER PERMEABILITAT EN GEL [22]

La cromatografia per permeabilitat en gel (GPC), també anomenada cromatografia d'exclusió de grandària (SEC), és un mètode que es basa en la separació de les molècules, tenint en compte la seva grandària i no les seves propietats químiques. És una tècnica HPLC on la separació depenent del volum hidrodinàmic és possible gràcies als materials de

la columna. Aquests són esferes poroses de polímer entrecreuat que presenta unes esquerdes que retenen a les cadenes polimèriques més petites, provocant un retard en el seu pas per la columna. En canvi, les cadenes més grans són retingudes menys temps i, per tant, la fracció de major grandària molecular és eluïda abans que les de grandària menor.

Degut a les restriccions que provoca el material porós de la columna, la gràfica resultant de la cromatografia presenta diverses bandes. La banda que apareix en les primeres posicions i que presenten un aspecte més ample correspon a les molècules de major pes, en canvi, les que elueixen després i que són més agudes pertanyen a molècules de menor pes. Un exemple de cromatograma és el que es mostra en la imatge 7.



Imatge 7: Cromatograma GPC d'un polímer sintètic idealitzat [22]

El cromatograma que s'obté reflexa la grandària molecular i la relació entre aquesta i el pes molecular depenen de la conformació del polímer en solució. Quan la conformació del polímer es manté constant, la grandària augmenta a mesura que també ho fa el pes molecular. Així doncs, la grandària i el pes es relacionen seguint la fórmula $R = M^b$, on R és el radi de gir del polímer, M és el pes molecular i b és una constant que depèn del dissolvent, de la concentració del polímer i de la temperatura.

Aquesta tècnica de cromatografia és molt utilitzada per a determinar la distribució dels pesos moleculars dels polímers. No obstant, aquest mètode no dona un valor de pes molecular absolut i, per tant, es necessita el calibratge previ amb mostres de polímer de pes molecular conegut.

- VISCOSIMETRIA [22]

Aquesta tècnica és útil per obtenir informació relacionada entre la grandària i la forma de les molècules del polímer que es troben en dissolució i les interaccions que hi ha entre el polímer i el dissolvent. La viscositat és una de les propietats més importants de les solucions polimèriques i depèn de l'estructura química del polímer, de les interaccions amb el dissolvent i del pes molecular. Així doncs, normalment quan una molècula és d'alt pes molecular, la viscositat de la solució augmenta.

El pes molecular del polímer que s'analitza està relacionat amb la viscositat intrínseca (η) o índex de viscositat límit, la qual es defineix com l'habilitat que té una molècula de polímer per augmentar la viscositat d'un dissolvent quan no hi ha presència de interaccions intermoleculars. Així doncs, per a realitzar l'estudi mitjançant la tècnica de viscositat, és necessari definir les viscositats relacionades amb la viscositat intrínseca:

- Viscositat relativa (η_r): relació entre la viscositat de la solució del polímer (η) i la del dissolvent pur (η_0).

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (\text{Eq 5})$$

- Viscositat específica (η_{sp}): representa el canvi de viscositat que es produeix per l'addició del polímer i es calcula com la diferència entre la viscositat relativa i la unitat.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (\text{Eq 6})$$

- Viscositat reduïda (η_{red}): relaciona el canvi de viscositat deguda a la concentració del polímer i, per tant, és la viscositat específica dividida entre la concentració.

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \quad (\text{Eq 7})$$

- Viscositat inherent (η_{inh}): representa el canvi de viscositat de la solució que provoca la concentració del polímer. És el logaritme natural de la viscositat relativa entre la concentració del polímer en la dissolució.

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_r) / C \quad (\text{Eq 8})$$

Un cop calculades totes les viscositats, per a saber la viscositat intrínseca i, per tant, poder-la relacionar amb la mesura de la grandària d'una molècula del polímer en la solució, cal extrapolar la concentració a zero en la viscositat reduïda i/o en la inherent. D'aquesta manera, el càlcul queda de la següent forma:

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{inh})_{c \rightarrow 0} \quad (\text{Eq 9})$$

La viscositat intrínseca es pot trobar també per un mètode alternatiu a l'extrapolació a concentració 0. Aquesta alternativa consisteix en combinar les funcions de les viscositats reduïdes i inherents per tal d'obtenir una equació que permet, ni que sigui de forma estimada, trobar la η amb una sola dada de concentració. Aquesta equació (Eq 10) es coneix amb el nom de Solomon i Ciuta i és la que es mostra a continuació:

$$[\eta]^2 = \frac{\frac{t_i}{t_0} - 1 - \ln\left(\frac{t_i}{t_0}\right)}{0,5 \cdot C^2} \quad (\text{Eq 10})$$

Aquest mètode no és tan exacte com el del límit a concentració 0, però facilita la manipulació i redueix molt el temps d'experimentació.

- DISPERSIÓ DE LA LLUM [22]

En la dispersió de la llum, mitjançant la variació angular de la intensitat d'un feix de llum, es pot predir la grandària de les estructures. Aquesta variació angular succeeix perquè, quan el feix de llum es troba amb un objecte, produeix una vibració en els nuclis i en els electrons dels àtoms de l'objecte i desvien els feixos en totes les direccions.

Si els àtoms, les molècules o les partícules de l'objecte es troben organitzades de manera regular, la dispersió de la llum s'observa només en uns determinats angles ja que la llum que incideix es difracta. En canvi, si els àtoms, les molècules o les partícules estan organitzades de manera irregular, la dispersió de la llum es troba en tots els angles.

Així doncs, com la dispersió de la llum depèn de la presència d'un objecte, les solucions de polímers dissolts presenten una major intensitat de la llum que es fa inserir comparat amb el dissolvent pur, ja que aquest presenta una organització més regular de la seva estructura.

- ANÀLISI DE GRUPS TERMINALS [22]

Algunes macromolècules, en el procés de polimerització, presenten grups terminals, és a dir, grups funcionals als extrems de la cadena, que no reaccionen o que presenten insaturacions. La detecció i la quantificació d'aquests grups permeten caracteritzar el polímer i, per tant, donar una idea del número de molècules d'un pes determinat, donat com a mostra, a partir del qual es pot calcular el pes molecular en número.

No obstant, aquest tipus d'anàlisi presenta alguns inconvenients: només es pot dur a terme quan els grups dels extrems de la cadena tenen característiques químiques diferents o contenen algun element que sigui fàcil detectar-lo, i únicament és útil per determinar polímers de baix pes molecular. Això últim és degut a que en cadenes de polímers grans hi ha un menor número de grups terminals i, per tant, com menys grups als extrems de la cadena hi hagi, més inexacta és la seva quantificació.

3. Objectius

3.1. Generals

Com s'ha esmentat en la introducció, el medi ambient està sent greument afectat per diversos factors, entre ells la utilització de plàstics no biodegradables.

Per poder començar a introduir els polímers biodegradables en els processos industrials, cal fer una caracterització prèvia dels materials a utilitzar. En el cas d'aquest treball, el material protagonista és la cel·lulosa i, per tant, l'objectiu general del treball és avaluar els pesos moleculars d'aquest polímer. Tot i que la tècnica ja es coneix, aquesta avaluació es realitza mitjançant viscositat i cromatografia per permeabilitat en gel.

A banda de saber el pes molecular de la cel·lulosa, també es vol realitzar una comparativa entre les tècniques d'avaluació esmentades i entre els dissolvents utilitzats per a obtenir una dissolució de cel·lulosa, necessària indirectament per a poder realitzar correctament la viscositat i la cromatografia.

3.2. Particulars

Tot treball presenta uns objectius generals, però també uns de particulars que puntualitzen i determinen amb exactitud els aspectes i els coneixements adquirits després de la realització del treball, tant en la part teòrica i recerca bibliogràfica com en el camp experimental.

Al llarg del treball es troba informació sobre la caracterització química de la cel·lulosa, la seva estructura, les seves propietats i el seu origen. També s'explica el procediment seguit al laboratori per a preparar dissolucions de cel·lulosa, el qual varia en funció del dissolvent que s'ha utilitzat. Per aquest motiu, degut a la realització de solucions de cel·lulosa amb diferents dissolvents, hi ha un sistema polímer – dissolvent que és el més adequat per avaluar els pesos moleculars de la cel·lulosa. Finalment, com es duen a terme dues tècniques per determinar els pesos moleculars, cal una comparació entre els resultats obtinguts amb viscositat i els obtinguts amb cromatografia per permeabilitat en gel (GPC).

Sabent això, els objectius particulars del treball són:

- Caracterització de la cel·lulosa
- Preparació de dissolucions de cel·lulosa
- Selecció del millor sistema polímer – dissolvent per avaluar pesos moleculars
- Determinació de pesos moleculars de cel·lulosa per GPC
- Determinació de pesos moleculars de cel·lulosa per viscositat

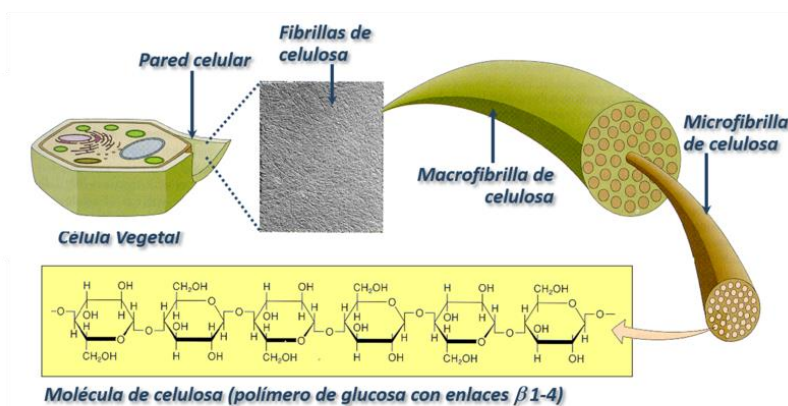
4. Materials i equip

4.1. Cel·luloses d'origen divers

La paret d'una cèl·lula vegetal jove conté aproximadament un 40% de cel·lulosa, la fusta un 50%, mentre que el percentatge al cotó és major de 90, sent aquest últim exemple el més pur. Per aquest motiu, i com es pot observar, l'origen de la cel·lulosa és molt divers.

- PARET CEL·LULAR VEGETAL

El principal component de la paret que envolta la cèl·lula vegetal (imatge 8) i al que deu la seva estructura, és la cel·lulosa, un polisacàrid fibril·lar que s'organitza en microfibrilles i que representa entre el 15% i el 30% del pes de les parets cel·lulars vegetals [23].



Imatge 8: Esquema d'obtenció de la cel·lulosa vegetal [24]

A les parets cel·lulars vegetals es diferencien, principalment, dos components: les fibres de cel·lulosa i la matriu. El primer component és el més abundant i es forma a partir de l'agrupació de molècules fibril·lars de cel·lulosa que es disposen paral·lelament i s'uneixen les unes a les altres mitjançant ponts d'hidrogen. El segon component, la matriu, és la que uneix i envolta les fibres de cel·lulosa i està formada per pectina, hemicel·lulosa, glicoproteïnes, aigua i elements minerals, principalment Ca^{2+} . En algunes cèl·lules es poden depositar altres substàncies sobre la paret cel·lular com lignina, cutina i suberina. La lignina aporta rigidesa a la paret i es disposa sobre les parets que fan una funció de suport, mentre que la cutina i la suberina són substàncies hidrofòbiques que impermeabilitzen les parets i, per tant, es disposen en els teixits protectors. Més concretament, la cutina es disposa en les parets de les cèl·lules epidèrmiques i la suberina ho fa en el teixit suberós (un teixit protector) [24].

- FUSTA

Com a origen de la cel·lulosa també es troba la fusta. Aquesta s'ha d'obtenir dels arbres que tinguin una edat d'entre 10 i 15 anys, per així poder produir correctament pasta de cel·lulosa. Per fabricar una tona de paper es necessiten, aproximadament, 24 arbres de grandària mitjana, però la quantitat pot variar depenent del tipus de paper que es vulgui produir [25].

Existeixen dos grups de fustes: les fustes toves i les fustes dures. Pel que fa a les toves, són fustes que pertanyen a arbres com el pi, l'avet i el làrix; en canvi, les dures provenen l'arbres com l'eucaliptus, l'àlber i el bedoll. A partir de la fusta de tots aquests arbres es crea la pasta de cel·lulosa que permet obtenir paper [26].

La major part de la polpa que s'utilitza per fer paper prové de la fusta, un 89%, mentre que l'11% restant prové d'altres fibres com, per exemple, del lli i del cotó.

- COTÓ

El cotó està format per polímers naturals formats per fibres, la substància fonamental de les quals és la cel·lulosa.

En general, la composició del cotó consta d'un 91% de cel·lulosa, un 8% d'aigua, un 0,52% de proteïna, un 0,35% de greixos i ceres i un 0,13% de cendres. Tot i així, aquests valors poden variar en funció de l'origen del cotó, però la cel·lulosa sempre es trobarà en una proporció majoritària, fent així que el cotó sigui gairebé cel·lulosa pura [27].

La cel·lulosa de més alt pes molecular es troba en el cotó, en canvi, en altres fonts que proporcionen la cel·lulosa, el valor del pes molecular és molt menor. Tot i així, els valors de pesos moleculars poden variar en funció de la font que proporciona la cel·lulosa ja que, com s'ha mencionat a l'apartat 2.3. *Teoria 1: La cel·lulosa i les seves propietats*, el pes molecular d'aquest polímer varia entre 50.000 i 2.500.000 g/mol.

- CEL·LULOSA BACTERIANA

Un altra manera d'obtenir cel·lulosa però no mitjançant la natura, és a partir de la síntesi realitzada a partir d'alguns bacteris per tal de produir cel·lulosa bacteriana. El bacteri amb major capacitat productiva s'anomena *Gluconacetobacter Xylinum* i es troba dins del gènere *Gluconacetobacter* [17].

A l'apartat 2.5. *Teoria 3: Cel·luloses de nova generació – cel·luloses nanocrystal·lines* que es troba anteriorment es donen més detalls d'aquest tipus de cel·lulosa, com les seves propietats físiques i les característiques que la diferencien de la cel·lulosa obtinguda

mitjançant les altres fonts ja esmentades.



Imatge 9: Mostres de cel·lulosa bacteriana

- NATA DE COCO

Un cas especial de cel·lulosa bacteriana és la nata de coco. A Filipines és coneguda pel seu ús en les postres, però és una substància interessant més enllà de la seva utilització en la gastronomia. La nata de coco és el resultat de la fermentació, mitjançant el bacteri *Acetobacter Xylinum* i actualment anomenat *Gluconacetobacter Xylinum*, de l'aigua que conté el coco. Aquest bacteri converteix en cel·lulosa el líquid en el que prèviament s'hi ha afegit sucre i àcid acètic glacial. El procés de fermentació es realitza al llarg d'entre 15 i 20 dies, temps després del qual s'obté una nata de coco d'uns 3 centímetres de gruix [28].



Imatge 10: Mostra de nata de coco

Les cel·luloses que s'han utilitzat al laboratori per a dur a terme l'estudi són de diversos tipus: cel·lulosa industrial, cel·lulosa bacteriana (imatge 9) i cotó. Pel que fa a la primera, simplement és una cel·lulosa vegetal tractada a la indústria; mentre que la cel·lulosa bacteriana és un tipus de cel·lulosa obtinguda al laboratori de la universitat per un antic alumne. D'aquest tipus n'hi ha tres varietats ja que s'han obtingut en diferents condicions i, per distingir-les, es menciona el reactor on es van produir (reactor 1, reactor 2 i reactor 102).

La nata de coco (imatge 10) també s'ha fet servir però se li ha realitzat un pretractament per obtenir el màxim possible de cel·lulosa: s'ha netejat diverses vegades amb aigua destil·lada per purificar-la i, posteriorment, s'ha mantingut a l'estufa a 60°C durant, mínim, 1 dia per assecar-la.

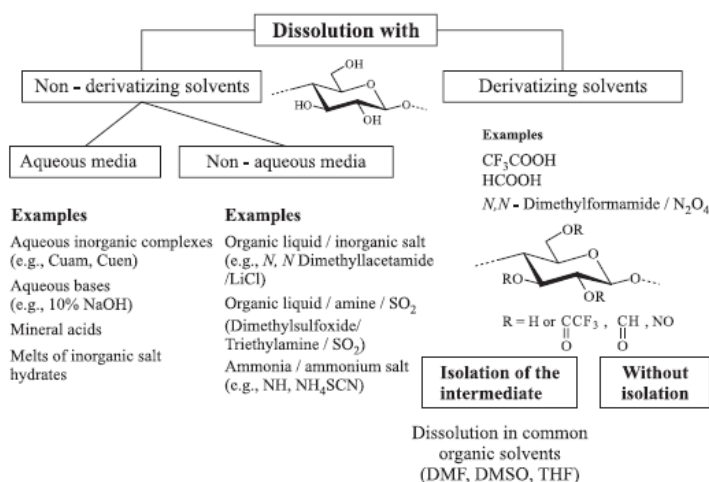
4.2. Dissolvents de la cel·lulosa

La cel·lulosa, com s'ha comentat en l'apartat de propietats, no és soluble en aigua. Per aquest motiu, abans de poder determinar el seu pes molecular mitjançant diverses tècniques, cal obtenir una dissolució de cel·lulosa i, per tant, trobar el dissolvent adequat en el que sigui soluble.

Existeixen moltes substàncies que dissolen la cel·lulosa, totes elles molt variades i poc conegudes. Els dos grans grups que permeten realitzar una classificació dels dissolvents de la cel·lulosa són els “no derivatització” i els “derivatització” (imatge 11) [29]. El primer grup fa referència als sistemes que permeten la dissolució de polímers mitjançant únicament interaccions intermoleculars. Dins d'aquests es troben els complexos metàl·lics aquosos ja que, tot i que hi ha present moltes interaccions fortes, no es produeixen interaccions covalents. Per tant, els dissolvents que estan inclosos en aquest grup de no derivatització, permeten la dissolució física del polisacàrid sense derivatitzar cap grup hidroxil.

En canvi, en el grup de “derivatització” s'inclouen tots els sistemes que permeten la dissolució de la cel·lulosa si es produeix una combinació amb formes èters, èsters o derivats d'acetal, donant lloc a un derivat de la cel·lulosa. Si el dissolvent actua amb la formació d'una derivatització covalent del polímer, el derivat format es descompon fàcilment i permet regenerar la cel·lulosa si es canvia el medi o el pH d'aquest.

Ambdós grups presenten subgrups amb dissolvents en medi aquós i en medi no aquós.



Imatge 11: Classificació dels dissolvents de la cel·lulosa [29]

Els dissolvents aquosos amb no derivatització més coneguts són l'hidròxid de cupramoni (Cuam) i l'hidròxid de cuprietilendiamina (Cuen). També és possible dissoldre cel·lulosa en una solució aquosa de NaOH al 10%, aproximadament, però la solubilitat es limita a polímers amb un grau de polimerització baix, és a dir, fins a 200. Alguns dels dissolvents aquosos no derivatitzats són els que es troben a la taula 4 [29].

Tipus de compost	Abreviatura del dissolvent	Espècie activa
Complexes de metalls de transició amb amines o NH₃	Cadoxen	[Cd(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₃](OH) ₂
	Cupren	[Cu(H ₂ N-(CH ₂) ₃ -NH ₂) ₂](OH) ₂
	Cuam	[Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂
	Cuen	[Cu(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₂](OH) ₂
	Nioxam	[Ni(NH ₃) ₆](OH) ₂
	Nioxen	[Ni(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₃](OH) ₂
	Zincoxen	[Zn(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₂](OH) ₂
Complexes de metalls de transició amb àcid tartàric	FeTNa	Na ₆ [Fe(C ₄ H ₃ O ₆) ₃]

Taula 4: Dissolvents aquosos no derivatització

Els dissolvents no aquosos no derivatitzats són aquells que el volum de dissolució no és aigua, sinó que és una substància orgànica. A la taula 5 se'n troben exemples [29].

Número de components	Grup de substàncies	Exemple
Unicomponent	Òxids d'amines terciàries	N-òxid de N-Metilpiperidina
		N-òxid de Trietilamina
Bicomponent	Dissolvents que contenen dimetilsulfòxid	DMSO / CaCl_2
		DMSO / TBAF
	Dissolvents apròtics dipolars amb LiCl	N,N-Dimetilacetamida / LiCl
Tricomponents	NH_3 o amina / sal / dissolvent polar	NH_3 / NaCl / DMSO
	NH_3 o amina / SO_2 o SOCl_2 / dissolvent polar	Dietilamina / SO_2 / DMSO

Taula 5: Dissolvents no aquosos no derivatització

Finalment, també es poden formar dissolvents de la cel·lulosa a partir de sals hidratades. Uns quants exemples es troben a la taula 6 [29].

Tipus	Dissolvent
Sal pura	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mescla de sals	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	LiCl / ZnCl_2 / H_2O

Taula 6: Dissolvents a partir de sals

Una alternativa a tots aquests dissolvents és la utilització de dissolvents de derivatització, però té l'inconvenient que, durant la dissolució del polímer, apareixen reaccions secundàries que formen estructures indefinides. Exemples dels dissolvents i dels derivats que es formen es mostren a la taula 7 [29].

Dissolvent	Derivat format
N_2O_4 / DMF	Nitrat de cel·lulosa
CF_3COOH	Trifluoroacetat de cel·lulosa (CTFA)
Cl_2CHCOOH	Dicloroacetat de cel·lulosa

Taula 7: Dissolvents derivatització

Només alguns d'aquests dissolvents són els que s'han utilitzat al laboratori per a provar de realitzar diferents dissolucions. Des de l'inici del projecte s'ha intentat produir el mínim impacte ambiental i generar el mínim risc sobre les persones que han treballat en el projecte. Així doncs, per aconseguir-ho s'ha utilitzat dissolvents en base aquosa, tot i que alguns no ho han estat i són orgànics, i no s'ha fet ús de molts dels dissolvents anomenats a les taules anteriors perquè són tòxics.

Els dissolvents que s'han utilitzat al llarg d'aquest treball es mostren a continuació:

- TARTRAT SÒDIC DE FERRO [30]

És un dissolvent molt interessant ja que, al contenir ferro – element dels més aptes per l'entorn, a diferència del cadmi, per exemple –, és poc contaminant pel medi ambient i per la seva manipulació al laboratori. No obstant, la presència d'hidròxid de sodi fa que no sigui un dissolvent neutre i, per tant, sigui una mica nociu.

Es prepara a partir d'àcid tartàric, hidròxid de sodi i nitrat de ferro III. La relació molar entre el ferro i el tartrat de sodi, el qual s'obté a partir de la reacció entre l'àcid tartàric i l'hidròxid de sodi, és 1:3. Per obtenir aquesta relació en un volum de dissolució de 100 mL d'aigua, primer es dissolen 45 grams d'àcid. Seguidament, es posa l'ermeneyer que conté l'àcid tartàric en un bany de gel i s'afegeixen 24 grams de NaOH poc a poc, de tal manera que s'eviti una resposta violenta ja que la reacció de l'hidròxid de sodi amb l'aigua és exotèrmica. Un cop la dissolució torna a adquirir una temperatura baixa, s'afegeix la quantitat necessària de nitrat de ferro III, exactament 40,4 grams. S'agita la dissolució obtinguda en un agitador magnètic i, poc a poc, s'afegeix una solució de NaOH 2M de 2

grams en 2 grams. La dissolució restant adquireix un color marró fosc.

Un cop obtinguda aquesta solució marró, es procedeix a obtenir el dissolvent i, posteriorment, a dissoldre la cel·lulosa. Per a dur a terme la primera acció, es prepara un volum d'una solució de NaOH 2M i es manté en un bany de gel fins que es refredi. Un cop ha obtingut la temperatura desitjada, s'afegeix el mateix volum però de la solució marró anterior. La mescla d'aquests dos líquids dóna lloc a una solució de color verd clar, sent aquesta el dissolvent de ferro. Per dissoldre la cel·lulosa, simplement cal afegir-hi els grams adequats per obtenir la concentració desitjada. Per exemple, si la concentració de la solució ha de ser de l'1%, es mesura 1 gram de cel·lulosa i es dissol en 50 mL de la solució marró més 50 mL d'una dissolució de NaOH 2M o, el que és el mateix, 1 gram de cel·lulosa es dissol en 100 mL del dissolvent (solució de color verd clar). En la imatge 12 s'observa la solució resultant després de dissoldre la cel·lulosa industrial en tartrat sòdic de ferro.



Imatge 12: Dissolució cel·lulosa en FeTNa

Per tal d'aconseguir millores en les dissolucions, existeixen diverses alternatives. Per una banda, es pot seguir el mateix procediment però canviant el component que aporta l'ió Ferro, és a dir, en lloc de nitrat de ferro III es pot utilitzar clorur de ferro III. No obstant, amb la utilització d'aquest compost no s'aconsegueix exactament el dissolvent inicial i la dissolució no es produeix de forma correcta. Per altra banda, es pot canviar la relació molar dels reactius utilitzats de manera que sigui 1 : 3,28 : 11,84 de FeCl_3 , àcid tartàric i NaOH [31]. Tot i així, el procediment seguit per a dissoldre la cel·lulosa no és l'idoni. Així doncs, dels tres procediments que es presenten per dissoldre cel·lulosa en FeTNa el més útil és el primer que s'exposa.

En tots els procediments descrits, en cada un dels passos s'ha de procurar que la solució no estigui en contacte amb la llum, ni la del dissolvent ni la de la dissolució de la cel·lulosa, ja que es fa malbé. Per aconseguir-ho es recobreixen completament tots els erlenmeyers utilitzats amb paper d'alumini i, un cop s'ha realitzat tot el procediment descrit,

s'emmagatzema a la nevera ja que està a les fosques i en un ambient fred, l'idoni per a realitzar correctament la dissolució. La manera de realitzar l'agitació per aconseguir la dissolució del polímer en una atmosfera freda i a les fosques és la que s'observa a la imatge 13.



Imatge 13: Mètode d'agitació situat a la nevera

- HIDRÒXID DE SODI, UREA I TIOUREA [32]

En aquest cas, el dissolvent utilitzat consta d'una mescla d'hidròxid de sodi, urea i tiourea. Per a obtenir aquest dissolvent en un volum de 100 mL, cal dissoldre 10,32 grams de NaOH, 10,32 grams d'urea i 8,39 grams de tiourea en aigua a temperatura ambient, de manera que la solució final tindrà un 8% en pes de NaOH, un 8% en pes d'urea i un 6,5% de tiourea.

Un cop obtinguda la solució de NaOH, urea i tiourea, es dissol una mostra d'aproximadament 1 gram de cada cel·lulosa en 100 mL de dissolvent prèviament refredat entre -10°C i -18°C. L'ermeneyer que conté la cel·lulosa i el dissolvent s'agita i es deixa en un bany amb gel fins a la completa dissolució d'aquesta.

Cal aclarir que la cel·lulosa, abans de ser dissolta, es va deixar escalfar a l'estufa durant dos dies a 60°C. Per tal d'obtenir el gram necessari per a realitzar la seva dissolució, i sabent que durant el procés d'escalfament la cel·lulosa podia perdre l'aigua que contenia, es va posar a escalfar aproximadament 1,2 grams de cada cel·lulosa.

Un altre procediment que s'ha seguit al laboratori amb hidròxid de sodi i urea és el següent: primer es prepara una solució al 7% de NaOH i 12% de urea en 100 mL d'aigua, és a dir, es barreja en un erlenmeyer 7 grams de NaOH, 12 grams de urea i 81 grams d'aigua. D'aquesta solució obtinguda, es pesen 50 grams i s'afegeix 1 gram de cel·lulosa. Un cop s'ha fet la mescla, aquesta s'agita durant 5 minuts en un agitador magnètic fins que s'obté

una suspensió. Un cop han passat els 5 minuts, l'erenmeyer es guarda al congelador ja que cal refredar la barreja a una temperatura d'entre -12°C i -18°C . Finalment, quan s'ha adquirit la temperatura desitjada, es treu del congelador i es deixa agitant a temperatura ambient. S'ha d'obtenir una solució de cel·lulosa transparent.

- N,N – DIMETILACETAMIDA I CLORUR DE LITI [33]

A diferència dels dos dissolvents anteriors, aquest dissolvent no és en base aquosa. El primer pas que cal fer per a dissoldre la cel·lulosa és mesclar 1% (p/v) de cel·lulosa en N,N – dimetilacetamida (DMA). És a dir, com es realitza un volum de 50 mL de dissolvent, cal afegir 0,5 grams de cel·lulosa a aquest volum de DMA. Seguidament, s'agita amb un agitador magnètic i s'escalfa fins a 130°C durant dues hores. Transcorregut aquest temps, es deixa refredar la solució a 90°C i s'afegeix un 8% (p/v) de LiCl, és a dir, 4 grams. Posteriorment, es continua agitant a temperatura ambient.

Per a preparar només el dissolvent, simplement s'ha d'escalfar 50 ml de DMA fins a 90°C i, un cop s'ha adquirit la temperatura, afegir 4 grams de LiCl mentre s'agita a temperatura ambient fins que s'arriba a la dissolució total.

A la imatge 14 s'observa la dissolució de cel·lulosa industrial en DMA / LiCl un cop s'ha realitzat tot el procediment descrit anteriorment, mentre que a la imatge 15 es mostra el procés d'agitació necessari per a dissoldre el polímer.



Imatge 14: Dissolució cel·lulosa en DMA/LiCl

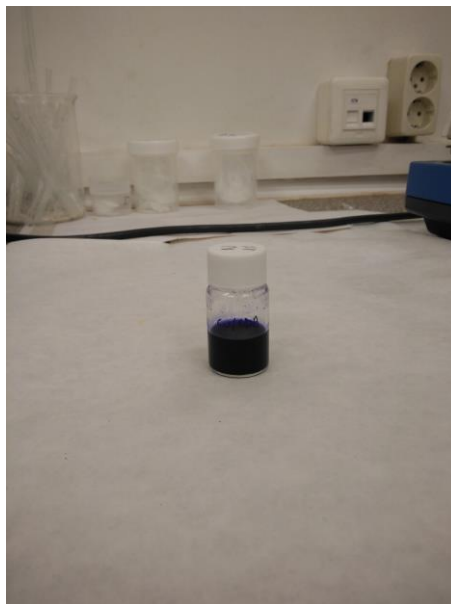


Imatge 15: Preparació dissolució

Una alternativa de dissolució de la cel·lulosa amb els mateix reactius és la següent: en primer lloc, en un erlenmeyer es barregen 10 mL d'aigua i 30 mg de cotó i, posteriorment, s'agita durant 1 hora mentre s'escalfa a 40°C. Passat aquest temps, es treu el cotó i es posa en un altre erlenmeyer que conté 4,8 mL de metanol, el qual s'agita a temperatura ambient durant 45 minuts. Aquest procediment es repeteix una segona vegada. Un cop fet aquest intercanvi de líquids, se'n realitza un altre – també canviant els líquids un parell de cops – amb les mateixes condicions, és a dir, agitant a temperatura ambient durant 45 minuts però aquest cop amb DMA. El segon canvi de DMA es deixa tota una nit. Transcorregut el temps, s'afegeix 3 mL d'una solució al 8% (p/v) de DMA/LiCl i s'agita amb l'ajuda d'un agitador magnètic durant 24 hores, també a temperatura ambient [34].

- CUEN [35]

El dissolvent és una solució aquosa de $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{OH})_2$, anomenat cuprietilendiamina, i es coneix com a cuen. Per a preparar-lo cal tenir com a reactius hidròxid de coure i etilendiamina i només és necessari afegir-hi el doble de mols d'etilendiamina sobre l'hidròxid de coure. Així doncs, suposant que es disposa de 0,1 mol de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i sabent que el pes molecular de l'etilendiamina és de 60 g/mol i la seva densitat de 0,9 g/cm³, el volum d'etilendiamina que s'ha d'abocar sobre el coure sòlid és de 13,3 mL. El volum resultant, que presenta un color blau fosc i que es pot observar a la imatge 16, s'ha de fer arribar fins a una quantitat d'aigua de 100 mL. És possible que el coure ja estigui humit i, per tant, no és necessari aportar posteriorment més aigua.



Imatge 16: Dissolució cel·lulosa en Cuen

El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ utilitzat per a produir el cuen es fabrica al laboratori. Per a obtenir 0,1 mols d'hidròxid de coure es dissolen 25 grams de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 468 mL d'aigua i 12 grams de NaOH en 750 mL d'aigua. Seguidament es barreja i es filtra al buit. La part sòlida obtinguda és el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mentre que el Na_2SO_4 que es forma és soluble i es dissol en l'aigua, formant així la part líquida que es separa del precipitat mitjançant una filtració al buit, tal i com es mostra a la imatge 17.



Imatge 17: Filtració al buit del $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Per a dissoldre la cel·lulosa simplement cal barrejar a parts iguals el dissolvent cuen i aigua. És a dir, si es vol tenir una solució amb una concentració de l'1%, es mesura una quantitat de 0,1 grams de cel·lulosa i es barreja amb 5 mL de cuen i 5 mL d'aigua destil·lada.

- LÍQUID IÒNIC [36]

El líquid iònic utilitzat per a dissoldre la cel·lulosa industrial es forma a partir de fluorur de tetrabutylamoní (TBAF) i dimetilsulfòxid (DMSO). Per a preparar-ho, s'ha de tenir una solució d'un 5% (p/v) de TBAF en DMSO, és a dir, afegir 0,5 grams de TBAF en 10 mL de DMSO i dissoldre 0,1 gram de cel·lulosa per tal de tenir una concentració de l'1%. Un cop feta la mescla es barreja tot i s'introdueix dins de l'estufa a 60°C.

Es fa una segona prova seguint el mateix procediment, però aquest cop amb un 20% (p/v) de TBAF en DMSO.

- RESULTATS DE LES DISSOLUCIONS

Un cop s'han realitzat diverses dissolucions amb els dissolvents mostrats, es poden observar diferents resultats:

Amb el dissolvent de ferro, el FeTNa, s'ha dissolt completament la cel·lulosa industrial i la nata de coco i parcialment el cotó. En el cas d'aquesta última cel·lulosa, per eliminar la part de cotó no dissolta es realitza una centrifugació durant 30 minuts i es pesa la quantitat de sòlid que sedimenta. D'aquesta manera es pot saber quina quantitat de cotó s'ha dissolt i quina és la concentració de la solució.

Pel que fa al dissolvent que conté urea, no ha sigut possible la dissolució de cap mostra de cel·lulosa.

En el cas del dissolvent orgànic, el que conté DMA i LiCl, també ha sigut possible la dissolució completa de la cel·lulosa industrial, però una dissolució parcial del cotó i de la nata de coco. En aquests dos últims casos també es realitza una centrifugació durant 30 minuts de les solucions per tal de saber amb exactitud la quantitat de cel·lulosa dissolta.

Amb el cuen, la cel·lulosa industrial es va dissoldre completament després d'una agitació continuada durant un parell de dies. El cotó no es va dissoldre per complet però, en lloc de realitzar una centrifugació com en els casos anteriors, es va retirar la part no dissolta mitjançant unes pinces ja que el sòlid a retirar era prou gran com per extreure'l manualment. En el cas de la nata de coco, no es va aconseguir la seva dissolució sinó que es va inflar i es va formar un sòlid dur.

Finalment, amb el líquid iònic, en cap dels dos procediments no s'aconsegueix la dissolució de la cel·lulosa industrial i, per tant, no es prova a dissoldre cap altre cel·lulosa ja que, observant els dissolvents anteriors, la cel·lulosa industrial era la que millor es dissolia.

En cap dels cinc dissolvents s'ha mencionat la solució de cel·lulosa bacteriana ja que no ha sigut possible dissoldre-la amb cap mètode. Com aquesta cel·lulosa gairebé no presenta zones amorfes, el dissolvent no és capaç de trencar les parts cristal·lines i no permet la seva dissolució. Així doncs, se suposa que el fet de no poder dissoldre-la és degut a l'alta cristal·linitat de la cel·lulosa bacteriana.

Cal esmentar que una mostra es troba completament dissolta quan és transparent. En el cas de les solucions de cel·lulosa bacteriana, aquesta transparència no s'observa mai i el líquid sempre té un aspecte tèrbol, fet que vol dir que el sòlid acabarà sedimentant.

A la taula 8 que es troba a continuació es mostra un resum de les dissolucions aconseguides i fallides de cada tipus de cel·lulosa en cada tipus de dissolvent.

Cel·luloses Dissolvents		Cel·lulosa industrial	Cel·lulosa Bacteriana	Cotó	Nata de coco
FeTNa		SÍ	NO	SÍ	SÍ
Urea	8% NaOH + 8% urea + 6,5% tiourea	NO	NO	NO	No s'ha provat
	7% NaOH + 12% urea	NO	No s'ha provat	No s'ha provat	No s'ha provat
DMA/LiCl	Escalfant a 130°C	SÍ	NO	SÍ	SÍ
	Intercanvi de líquids	No s'ha provat	No s'ha provat	NO	No s'ha provat
Cuen		SÍ	NO	SÍ	NO
Líquid iònic		NO	No s'ha provat	No s'ha provat	No s'ha provat

Taula 8: Dissolucions de cel·luloses en diversos dissolvents

Com s'observa a la taula anterior, alguns tipus de cel·luloses no s'han intentat dissoldre en alguns dissolvents. El motiu és perquè eren uns procediments que s'estaven provant i per fer una primera prova només es feia l'assaig amb un tipus de cel·lulosa. Si s'aconseguia la dissolució es procedia a repetir el procediment amb les altres cel·luloses, però en cap cas es va obtenir èxit. Les proves no es realitzaven amb cel·lulosa bacteriana perquè ja es deduïa que no es dissoldria.

Els volums de dissolució de les diferents mostres de cel·lulosa han estat diversos, entre els quals es troba 100 mL, 50 mL i 10 mL. La diferència d'aquests volums es deu a que en funció de quin dissolvent era l'utilitzat, ja se suposava si la dissolució tindria lloc o no i, per no fer un ús excessiu de reactius, es reduïa la quantitat total a utilitzar.

- ESTAT DE L'ART [37]

D'entre la gran diversitat de tècniques existents per avaluar els pesos moleculars dels polímers, la viscositat i la cromatografia GPC ja s'utilitzaven des de mitjans del segle XX. No obstant, hi ha mètodes més antics, com la osmometria i la ultracentrifugació, que van ser els primers mètodes analítics utilitzats en la química dels polímers i que continuen donant servei com a fonts d'informació fonamental per conèixer, per exemple, l'estructura de la cel·lulosa en solució.

La viscosimetria va ser un dels primers mètodes utilitzats per a determinar els pesos moleculars dels polímers. A l'any 1930, Hermann Staudinger va ser el primer en trobar una relació empírica entre l'augment de la viscositat i el pes molecular del polímer i va aplicar aquesta tècnica de viscosimetria per analitzar la cel·lulosa.

El químic Hermann Staudinger va establir una equació que permetia obtenir el valor de la viscositat relativa d'una solució, anomenada equació de Staudinger (equació 11). Aquesta equació, amb el temps, va servir de base per a l'equació de Mark – Houwink, la qual es mostra a l'apartat 4.4. *Sistemes d'avaluació de la viscositat*.

$$\log \eta_r = K_m \cdot M \cdot c \quad (\text{Eq 11})$$

Aquesta equació depèn de la concentració del polímer en la solució (c), del pes molecular (M) i de la constant de pes molecular – concentració (K_m). Hermann, al 1930, va establir el valor de $1 \cdot 10^{-4}$ a la constant K_m per la cel·lulosa dissolta en cuen, mentre que la K_m per la cel·lulosa dissolta en cuoxam (reactiu de Schweizer) va ser publicada al 1938 amb un valor de $5 \cdot 10^{-4}$.

Amb el pas dels anys la tècnica de la viscosimetria s'ha anat perfeccionant i s'ha seguit fent servir. Un dels estudis que es va realitzar va ser una comparativa entre les viscositats

intrínseques de les dissolucions de cel·lulosa en diferents dissolvents. Els resultats obtinguts van ser els següents:

$$[\eta]_{\text{LiCl}} > [\eta]_{\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}} > [\eta]_{\text{FeTNa}} > [\eta]_{\text{Cuen}} > [\eta]_{\text{Cadoxen}} > [\eta]_{\text{Cuoxam}}$$

De tots aquests dissolvents, un anàlisi de l'estabilitat indicava que la degradació de la cel·lulosa va ser baixa en DMA / LiCl i en NH₃ / NH₄SCN, moderada en cadoxen i en FeTNa, i la més alta es va trobar en el cuen y en el cuoxam.

Pel que fa a la cromatografia GPC, també s'han realitzat diversos estudis. Per exemple, al 1972 Almin va publicar un article explicant un dels pocs estudis existents sobre el calibratge del GPC amb estàndards de cel·lulosa. Aquest consistia en un fraccionament de la cel·lulosa dissolta en cadoxen i, després del fraccionament, una nova dissolució de les fraccions en el mateix dissolvent. Posteriorment, mesuraven el pes molecular mitjà viscosimètric a partir de la viscosimetria i podien calibrar les columnes de gel del GPC. Aquest mètode els permetia corregir l'amplada de les bandes obtingues amb el GPC ja que la resolució inicial era pobra, especialment a un pes molecular alt.

Finalment, el concepte de calibratge universal utilitza el volum hidrodinàmic com a paràmetre de calibratge, seguint la llei de la viscositat Einstein. El primer en proposar la relació (equació 12) va ser Benoit en el seu article, l'any 1967,

$$[\eta] = K \cdot \frac{V}{M} \quad (\text{Eq 12})$$

on $[\eta]$ representa la viscositat límit, V el volum hidrodinàmic de la partícula, M el pes molecular i K és una constant.

La llei de viscositat Einstein mostra que el producte $[\eta] \cdot M$ és una mesura directa del volum hidrodinàmic de la molècula i, per tant, el $\log [\eta] \cdot M$ es pot utilitzar en lloc de $\log M$ en el calibratge de sistemes GPC.

- DERIVATS DE LA CEL·LULOSA [38]

Després de realitzar diferents proves, s'ha observat que la cel·lulosa és molt difícil de dissoldre. Com a alternativa a un estudi similar, es pot aconseguir dissoldre la cel·lulosa a través dels seus derivats, com per exemple l'acetat de cel·lulosa. En la taula 9 es mostren alguns derivats de la cel·lulosa i els dissolvents que permeten la seva dissolució.

Derivat de la cel·lulosa	Dissolvent / Solubilitat en...
Acetat de cel·lulosa	2 – metoxi etanol
	Acetona
	Cloroform
Nitrat de cel·lulosa	Etanol
	Acetona
Carboximetilcel·lulosa	Aigua
Metilcel·lulosa i Etil cel·lulosa	Solució aquosa al 4% de NaOH
	Aigua freda
	Dissolvents orgànics

Taula 9: Derivats de la cel·lulosa i els seus dissolvents

No obstant, tot i que molts dels dissolvents són productes quotidians i poc nocius durant la seva utilització, no és una tècnica ideal ja que la cel·lulosa podria degradar-se.

4.3. Equips de cromatografia

Els equips de cromatografia que s'han fet servir al laboratori per a realitzar una cromatografia GPC han estat dos.

En primer lloc, pel dissolvent orgànic de DMA / LiCl, es va utilitzar un equip (imatge 18) on la injecció era automàtica i es programava informàticament l'ordre de les injeccions, el temps d'estudi de cada mostra, el cabal injectat i tota una sèrie de paràmetres necessaris per realitzar la cromatografia. No obstant, els resultats obtinguts mitjançant aquest cromatògraf no eren correctes ja que els pics del cromatograma per a cada mostra indicaven que el pes molecular del cotó era més baix que el de la cel·lulosa industrial i encara menor que el de la nata de coco, tot el contrari als resultats observats per viscositat i bibliogràficament. El motiu d'aquest error comès és que el detector del cromatògraf no funcionava correctament ja que en altres ocasions va estar fet malbé.

Els assaigs es han realitzar en un equip Agilent, model Infinity 1260.



Imatge 18: Equip de cromatografia GPC

Vist que els valors obtinguts no eren els correctes, es va passar a utilitzar un altre equip de cromatografia (imatge 19) però per analitzar les mostres dissoltes en FeTNa. Aquest equip tenia l'inconvenient de que la injecció de les solucions era manual i no permetia realitzar una comparativa entre les corbes obtingudes per a cada mostra. Nogensmenys, la correlació entre el pes molecular de les tres mostres era la correcta, és a dir, el cotó era el que tenia major pes molecular, la nata de coco la que en tenia menys i la cel·lulosa industrial es trobava amb valors intermedis.

En aquest cas, els assaigs es van realitzar en un equip modular Waters, compost per una bomba, un injector manual i un detector RI Waters 2414.



Imatge 19: Equip de cromatografia GPC

El canvi del dissolvent de les mostres a analitzar al realitzar la cromatografia GPC mitjançant un altre equip va ser degut a que, com s'explica més endavant, els estàndards

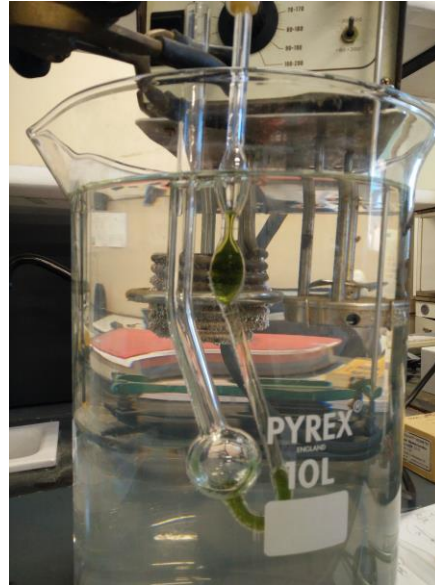
amb DMA / LiCl no es dissolien amb èxit. Si no es disposava d'aquests estàndards dissolts, l'avaluació numèrica dels pesos moleculars dels diferents tipus de cel·lulosa no es podia dur a terme. Per aquest motiu i experimentant que amb el dissolvent de ferro els estàndards de dextran sí que es dissolien, en l'apartat 5.3. *Avaluació de pesos moleculars* només es menciona el càlcul dels pesos moleculars de la cel·lulosa de les mostres dissoltes amb FeTNa.

Les columnes utilitzades en els cromatògrafs són diferents ja que el material porós que presenten a l'interior depèn de la solució que s'hi fa circular. En el cas del primer cromatògraf utilitzat, la dissolució de cel·lulosa era orgànica i, per tant, la columna que es va fer servir va ser la PLgel minimix-C, amb un rang de separació de pes molecular d'entre 200 i 2.000.000. En canvi, en dissolvent que es feia passar per l'altre cromatògraf era el FeTNa i com es troba en base aquosa la columna utilitzada va ser la PL aquagel, la qual té un rang de separació de pes molecular entre 6.000 i 10.000.000.

4.4. Sistemes d'avaluació de la viscositat

El procediment que s'ha seguit al laboratori per a realitzar la viscositat i poder calcular el pes molecular de la cel·lulosa s'exposa a continuació. La imatge 20 mostra el viscosímetre amb el que s'han realitzat tots els assaigs, mentre que la imatge 21 es pot veure tot el conjunt d'equip necessari per a dur a terme la viscositat.

En un bany d'aigua a la temperatura corresponent per a cada dissolvent – en el cas del dissolvent amb FeTNa la temperatura és de 25°C – s'introdueix el viscosímetre amb la solució que es vulgui analitzar. Aquesta tècnica consisteix en mesurar el temps que triga a descendir el líquid entre dues marques d'enrasament que hi ha present en el viscosímetre i es mesura tant pel dissolvent pur com per la dissolució de cel·lulosa, per a després realitzar la corresponent relació.



Imatge 20: Viscosímetre

Un cop s'ha realitzat diverses vegades la mesura del temps dels dos líquids, es calcula la viscositat intrínseca $[\eta]$, amb l'equació de Solomon i Ciuta (equació 13) que depèn del temps del dissolvent pur (t_0), del temps de la dissolució de cel·lulosa (t_i) i de la concentració d'aquesta dissolució (C).

$$[\eta]^2 = \frac{\frac{t_i}{t_0} - 1 - \ln\left(\frac{t_i}{t_0}\right)}{0,5 \cdot C^2} \quad (\text{Eq 13})$$

Seguidament, a partir de la viscositat intrínseca i mitjançant unes constants tabulades (K i a) que depenen del dissolvent i de la temperatura, es calcula el pes molecular (M_v) del polímer amb l'equació de Mark – Houwink (equació 14).

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \rightarrow M_v = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} \quad (\text{Eq 14})$$



Imatge 21: Equip de viscositat

El viscosímetre utilitzat per a l'avaluació de totes les dissolucions de cel·lulosa en els tres dissolvents (FeTNa, DMA / LiCl i Cuen) ha estat el mateix: Cannon Ubbelohde amb un capil·lar de 150.

La primera prova es va realitzar amb un viscosímetre Cannon amb un capil·lar de 200 però es va observar que el temps que trigaven les dissolucions a descendir era molt petit i, per tant, es necessitava un altre viscosímetre amb un capil·lar una mica més estret per tal de tenir una mesura dels temps més acurada.

El primer viscosímetre al que es fa referència constava de 3 branques, mentre que el segon només en presentava dues.

5. Resultats

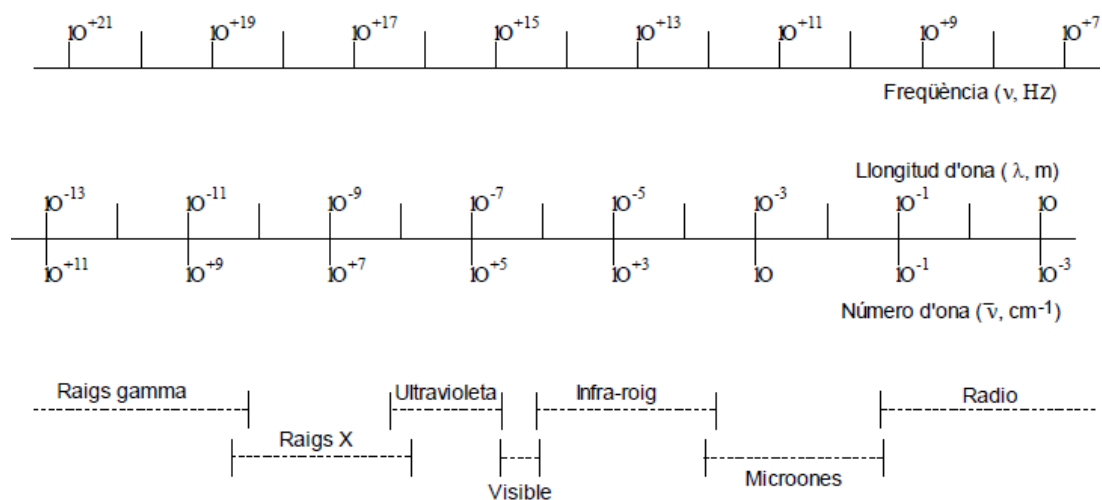
5.1. Caracterització de les cel·luloses

La caracterització d'un producte serveix per saber com és exactament aquest i, en el cas concret de la cel·lulosa, saber si presenta altres enllaços o altres elements no esperats que fan que sigui diferent a la cel·lulosa teòrica i, per això, que no es dissolgui correctament. En aquest cas, la caracterització es realitza mitjançant dues tècniques: l'espectroscòpia d'infraroig i els raig X.

- ESPECTROSCÒPIA IR [39]

Un espectre d'infraroig mostra el percentatge de Transmittància o d'Absorbància en funció de valors de longitud d'ona o de freqüència.

La radiació infraroja és un tipus de radiació electromagnètica que, dins de l'espectre (imatge 22), presenta major longitud d'ona que la llum visible però menor que la microones. En canvi, la seva freqüència és menor que la de la llum visible però major que la de microones, ja que la freqüència és inversament proporcional a la longitud d'ona, tal i com es mostra en la següent fórmula.



Imatge 22: Espectre electromagnètic [39]

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{Eq 15}) \quad \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Eq 16}) \quad \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (\text{Eq 17}) \quad E = h \cdot \nu \quad (\text{Eq 18})$$

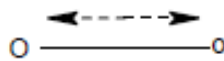
L'espectroscòpia és la interacció de la radiació electromagnètica amb la matèria. Segueix els principis de la mecànica quàntica i, per tant, quan es detecta una emissió o una absorció d'energia, es mostra un valor discret d'energia o, el que és el mateix, un canvi en la freqüència.

Més concretament, l'espectroscòpia d'infraroig es basa en les freqüències de vibració dels enllaços químics de les substàncies, que corresponen als nivells d'energia de la molècula. Si una molècula rep llum a la mateixa energia de la seva vibració, la llum serà absorbida i es mostrarà en l'espectre en forma de pic quan la molècula sigui sotmesa a un canvi en el seu moment dipolar durant la vibració.

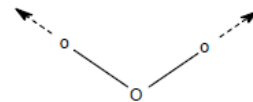
Hi ha diferents models de vibració de les molècules: per una banda es troben les vibracions de tensió i, per l'altra, les tensions de deformació, on les primeres són més energètiques que les segones. Dins d'aquests dos grans grups de vibracions, hi ha diferents tipus:

- Vibració de tensió

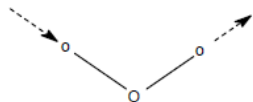
- Bàsica



- Simètrica



- Antisimètrica

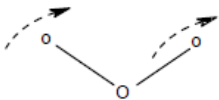


- Vibració de deformació

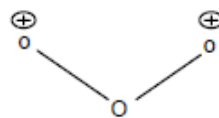
- Tisora



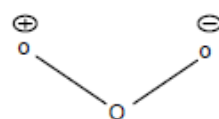
- Oscil·lació



- Flexió en el pla



- Flexió fora del pla



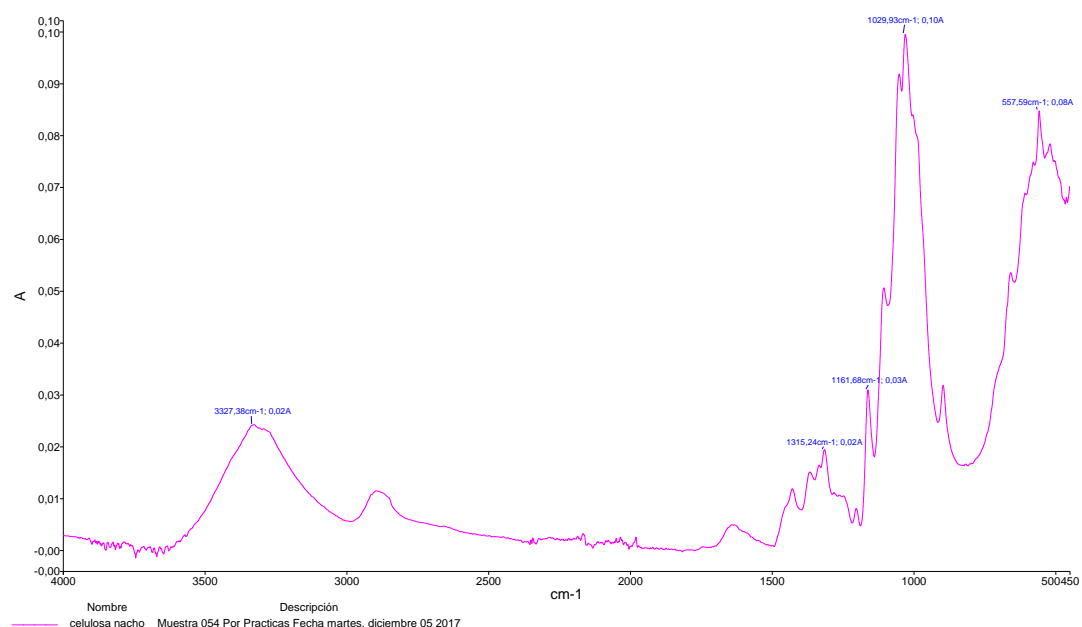
Per tal de caracteritzar les diverses cel·luloses utilitzades en el laboratori, de les quals s'han avaluat els seus pesos moleculars, s'ha realitzat un espectre d'infraroig de cadascuna d'elles. Tots els espectres obtinguts es mostren a continuació, juntament amb una taula on apareixen els valors d'absorbància i els de nombre d'ona de cada pic més representatiu. També, per a cada pic, hi ha el tipus d'enllaç que representa.

Els espectres d'IR s'han dut a terme en un equip Perkin – Elmer, model Spectrum Two. S'han obtingut mitjançant la tècnica de Reflectància Total Atenuada (ATR).

Cel·lulosa industrial

Absorbància	Nombre d'ona (cm^{-1})	Tipus d'enllaç
0,02	3327	-O-H (alcohol)
0,012	2900	-C-H (grup alquil)
0,02	1315	-CH ₂
0,03	1161	C-O (èter o alcohol)
0,1	1029	C-O-C (èter o alcohol)

Taula 10: Pics de l'espectre d'IR de la cel·lulosa industrial

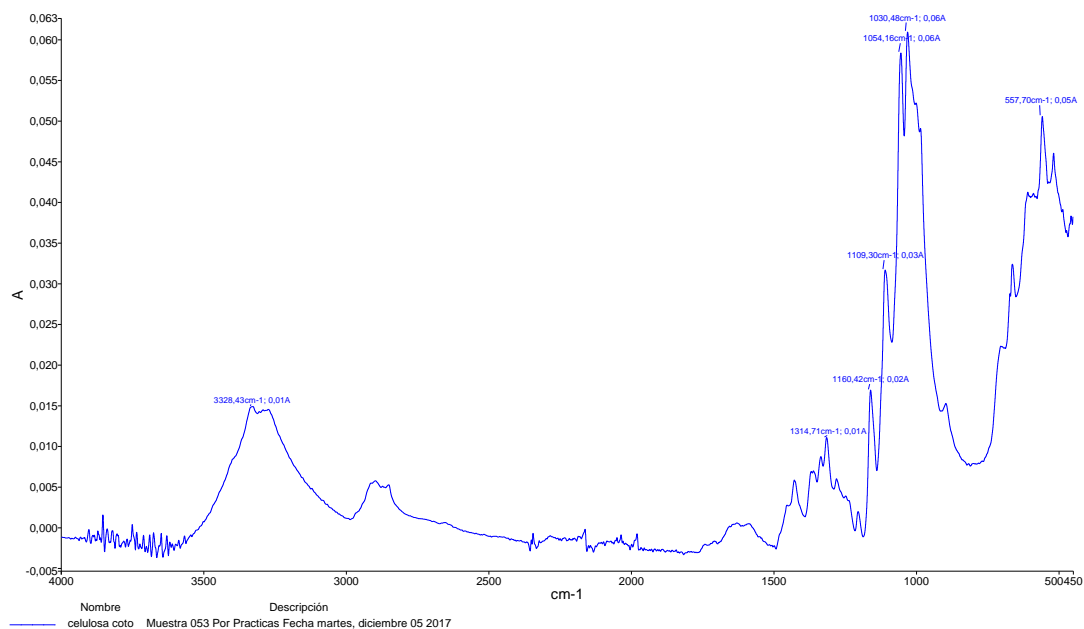


Imatge 23: Espectre d'IR de la cel·lulosa industrial

Cotó

Absorbància	Nombre d'ona (cm ⁻¹)	Tipus d'enllaç
0,01	3328	-O-H (alcohol)
0,012	2900	-C-H (grup alquil)
0,01	1314	-CH ₂
0,02	1160	C-O (èter o alcohol)
0,03	1109	C-O (èter o alcohol)
0,06	1054	C-O (èter o alcohol)
0,06	1030	C-O (èter o alcohol)

Taula 11: Pics de l'espectre d'IR del cotó

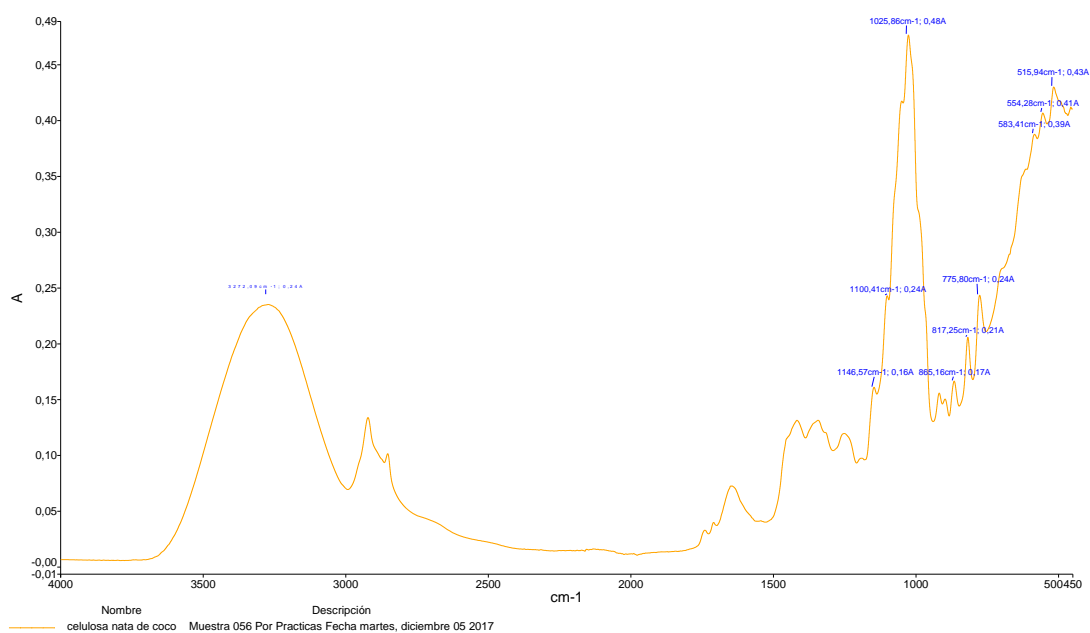


Imatge 24: Espectre d'IR del cotó

Nata de coco

Absorbància	Nombre d'ona (cm ⁻¹)	Tipus d'enllaç
0,24	3272	-O-H (alcohol)
0,012	2900	-C-H (grup alquil)
0,16	1146	C-O (èter o alcohol)
0,24	1100	C-O (èter o alcohol)
0,48	1025	C-O (èter o alcohol)

Taula 12: Pics de l'espectre d'IR de la nata de coco

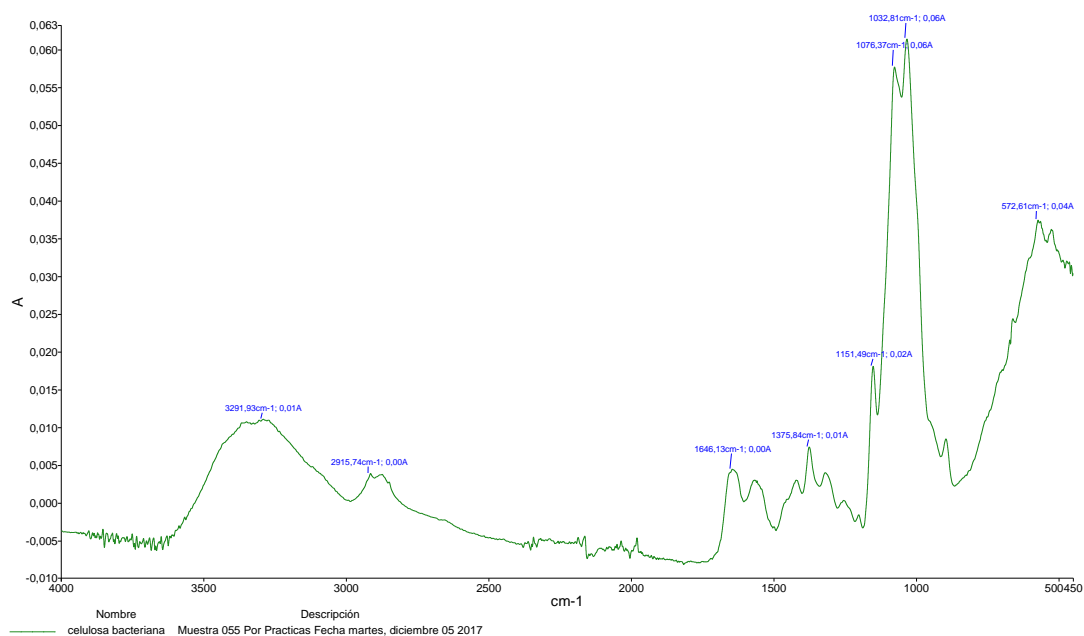


Imatge 25: Espectre d'IR de la nata de coco

Cel·lulosa bacteriana (reactor 102)

Absorbància	Nombre d'ona (cm-1)	Tipus d'enllaç
0,01	3291	-O-H (alcohol)
0,00	2915	-C-H (grup alquil)
0,00	1646	NH (amides)
0,01	1375	-CH ₂
0,02	1151	C-O (èter o alcohol)
0,06	1076	C-O (èter o alcohol)
0,06	1032	C-O (èter o alcohol)

Taula 13: Pics de l'espectre d'IR de la cel·lulosa bacteriana (reactor 102)



Imatge 26: Espectre d'IR de la cel·lulosa bacteriana (reactor 102)

Cel·lulosa bacteriana (reactor 1)

Absorbància	Nombre d'ona (cm ⁻¹)	Tipus d'enllaç
0,02	3273	-O-H (alcohol)
0,01	2927	-C-H (grup alquil)
0,05	1634	NH (amida)
0,06	1548	NH (amida)
0,03	1452	-CH ₂
0,04	1399	C-N (amida)
0,03	1316	C-N (amida)
0,08	1034	C-O (èter o alcohol)

Taula 14: Pics de l'espectre d'IR de la cel·lulosa bacteriana (reactor 1)

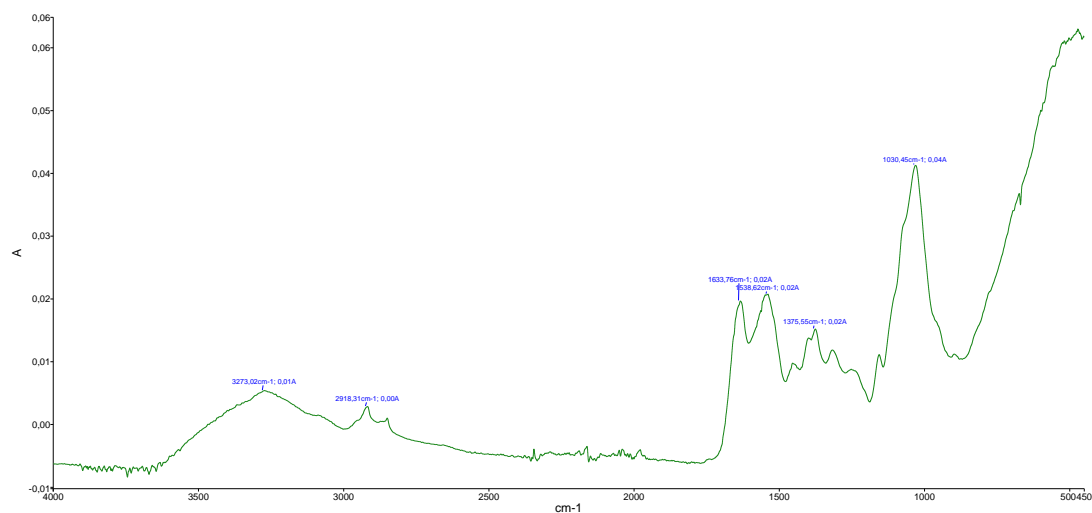


Imatge 27: Espectre d'IR de la cel·lulosa bacteriana (reactor 1)

Cel·lulosa bacteriana (reactor 2)

Absorbància	Nombre d'ona (cm ⁻¹)	Tipus d'enllaç
0,01	3273	-O-H (alcohol)
0,00	2918	-C-H
0,02	1633	NH (amida)
0,02	1538	NH (amida)
0,02	1375	C-N (amida)
0,04	1030	C-O (èter o alcohol)

Taula 15: Pics de l'espectre d'IR de la cel·lulosa bacteriana (reactor 2)



Imatge 28: Espectre d'IR de la cel·lulosa bacteriana (reactor 2)

En funció dels nombres d'ona en que apareixen els pics en l'espectre (taules 10, 11, 12, 13, 14 i 15 i imatges 23, 24, 25, 26, 27 i 28), es pot determinar els diversos elements que presenta la mostra mitjançant uns valors tabulats.

Estudiant l'estructura de la cel·lulosa es pot observar que els tipus d'enllaç que presenta són:

- OH de tipus alcohol
- C-O ja sigui de l'alcohol o per l'èter, aquest dins de l'anell o en la cadena d'unió de dos cicles
- $-\text{CH}_2$
- $-\text{CH}$

Tots ells es troben presents en tots els tipus de cel·luloses utilitzades, cosa que indica que el material utilitzat és realment un tipus de polisacàrid. No obstant, en tots els casos de cel·lulosa bacteriana, hi ha un pic al voltant de $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ que correspon a l'enllaç NH de les amides i és degut a la presència de restes de proteïnes. Aquest fet pot indicar que, realment es tracta d'un polisacàrid, però que no és exactament cel·lulosa. Amb l'estudi de raig X que es troba a continuació es confirma aquesta hipòtesi.

Finalment, pel que fa a la nata de coco, la presència del pic a 3272 cm^{-1} que correspon a l'enllaç OH és degut a un alcohol, com s'ha comentat anteriorment, però també pot ser motiu per un excés d'aigua del producte. És a dir, com es tracta d'unes postres i possiblement conté algun additiu, cal fer-li un rentat amb aigua destil·lada i un posterior assecat abans de començar a treballar amb el material. En el moment de fer les dissolucions i d'obtenir l'espectre d'infraroig, és possible que la mostra no estigués completament seca ja que presentava un aspecte plastificat, fet que indica que el procés d'assecat requeria molt més temps. Aquest motiu fa sospitar que la mostra contenia aigua i, per tant, que el pic de l'espectre present a un nombre d'ona de 3272 cm^{-1} és degut tant a l'element OH de l'alcohol amb a l'element OH de l'aigua.

- RAIG X

Els raig X, tal i com es mostra a la imatge 22, és un tipus de radiació electromagnètica que es troba a una longitud d'ona inferior de la de la llum visible, més concretament, entre 10^{-11} i 10^{-8} m .

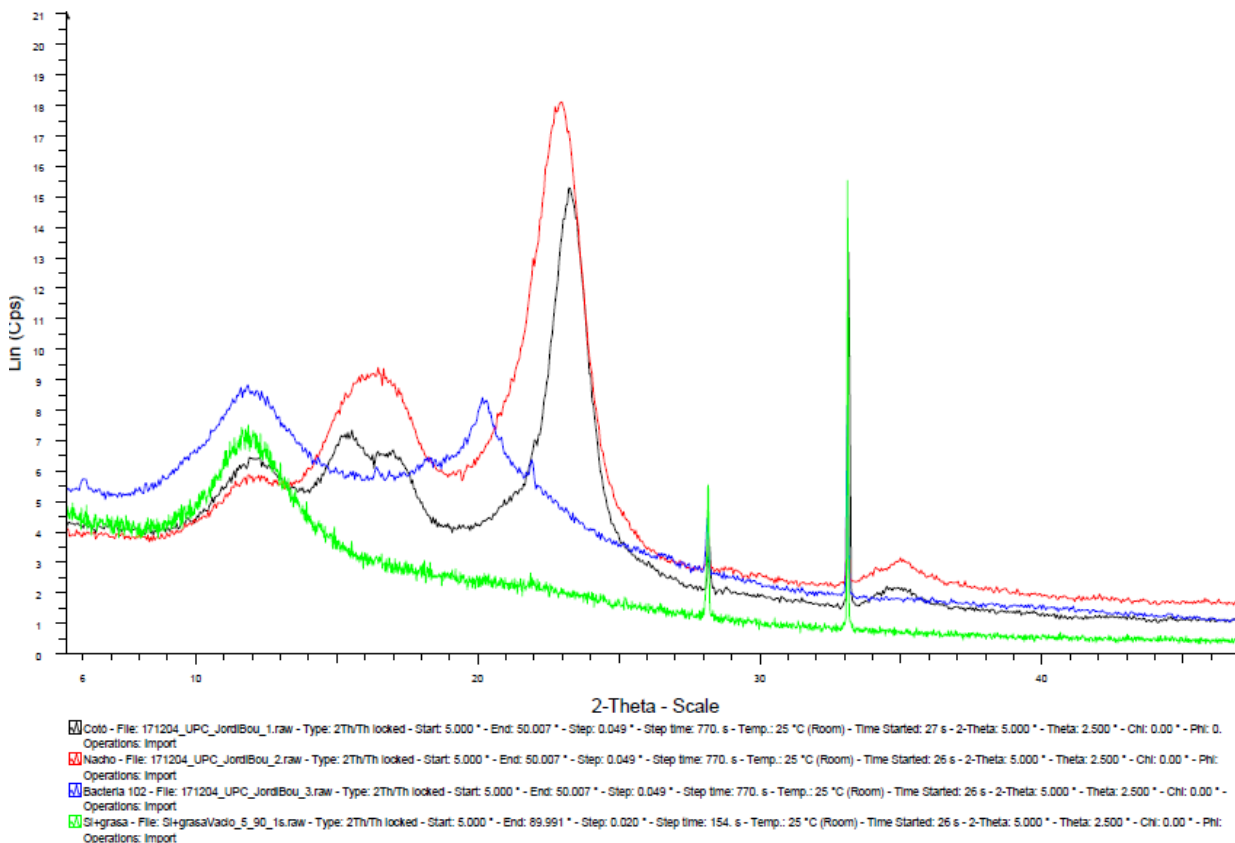
Quan es fa inserir un feix de raig X a través d'una mostra, l'espectre que s'obté és la representació de la difracció del raig que es provoca quan té lloc el contacte raig – mostra que es vol caracteritzar. Aquesta difracció es projecta en forma de pic.

En funció de la forma i de la quantitat de pics que s'obtinguin en l'espectre, es pot saber de quin compost es tracta. Si el pic és més aviat ample, es tracta d'un compost més amorf; en

canvi, si el pic és més agut i estret, el compost presenta una estructura més cristal·lina. Per altra banda, la cristal·linitat també es pot determinar mitjançant el nombre de pics: si l'espectre presenta molts pics, és indicatiu de que la mostra és cristal·lina; a diferència de si la presència de pics és escassa, ja que voldrà dir que la mostra és poc cristal·lina o amorfa.

A continuació, la imatge 29 mostra l'espectre de raig X conjunt de tots els espectres resultants de cada mostra. Els pics de color vermell fan referència a la cel·lulosa industrial; els de color negre, al cotó; els de color blau, a la cel·lulosa bacteriana i els verds són la mesura del fons.

La caracterització mitjançant raig X s'ha dut a terme al Centre de Recerca en Tecnologia Multiescala de Barcelona (UPC, Campus Besòs).



Imatge 29: Espectre de raig X de totes les cel·luloses

Es pot observar una similitud entre els pics de la cel·lulosa industrial i el cotó. No obstant, al voltant de 16°, la cel·lulosa industrial presenta un pic i, en canvi, el cotó en té dos. Tal i com s'ha comentat anteriorment, això és indicatiu de que el cotó és més cristal·lí ja que presenta 1 pic més que la cel·lulosa industrial.

Pel que fa a l'espectre de la cel·lulosa bacteriana, apareix un pic a 20° , el qual les altres dues cel·luloses no el mostren. La presència d'aquest pic indica que és un polisacàrid, ja que per espectroscòpia d'infraroig es confirma, però que no és un polisacàrid de tipus cel·lulòsic. A més, que l'espectre de la cel·lulosa bacteriana no presenti un pic agut als 23° igual que els de la cel·lulosa industrial i el cotó, també és un indicatiu de que no és exactament cel·lulosa. Aquest fet pot ser un dels motius pels quals la cel·lulosa bacteriana no es dissol en cap dels dissolvents utilitzats.

5.2. Dissolució de les cel·luloses: quin dissolvent és el millor?

De tots els dissolvents provats al laboratori, es pot dir que només dos són els que dissolen correctament la cel·lulosa. Aquests són el complex de ferro (FeTNa) i el dissolvent orgànic format per DMA i LiCl.

Dels altres dos restants, per una banda, el format per urea, tiourea i NaOH es descarta ja que, com s'explica a l'apartat 4.2. *Dissolvents de la cel·lulosa*, no ha dissolt cap tipus de cel·lulosa. Per l'altra, es troba el cuen i, tot i que sí dissol la cel·lulosa industrial i el cotó, es considera que no és el millor dissolvent ja que els valors de pes moleculars obtinguts a la viscositat són molt baixos i, per tant, es pot suposar que la dissolució no s'ha realitzat de manera correcta o que, fins i tot, el dissolvent ha degradat la cel·lulosa.

D'entre els dos dissolvent mencionats a l'inici d'aquest apartat, hi ha diverses raons per les quals es pot indicar quin és el millor dissolvent:

- Velocitat de dissolució de les mostres

En el cas del dissolvent de FeTNa, la cel·lulosa industrial i la nata de coco es dissolia en aproximadament 1 dia si es mantenia amb una agitació constant. En canvi, la dissolució de cotó requeria una agitació continuada durant 1 setmana.

Pel que fa el dissolvent de DMA i LiCl, la cel·lulosa industrial també el dissolia ràpidament però, els altres dos tipus de cel·lulosa trigaven aproximadament dues setmanes.

En tots dos casos ha sigut necessària la realització d'una centrifugació per tal de separar la part no dissolta de cel·lulosa, tal i com es menciona a l'apartat 4.2. *Dissolvents de la cel·lulosa*. No obstant, el fet de que amb el primer dissolvent hi hagi dos tipus de cel·lulosa que es dissolguin pràcticament a l'instant i l'altre tipus trigui uns dies més i, en canvi, amb el segon dissolvent es necessiti dues setmanes per aconseguir la dissolució de dues mostres, provoca la creació d'una primera hipòtesi on el millor dissolvent, per aspectes de velocitat

de dissolució de la cel·lulosa, és el FeTNa.

- Velocitat de dissolució dels estàndards

Per poder realitzar el calibrat i, a partir d'aquest, saber els pesos moleculars de les mostres mitjançant la tècnica de cromatografia GPC, és necessària la dissolució dels estàndards. Com el polímer a analitzar és la cel·lulosa, l'estàndard més semblant disponible és de dextran.

La dissolució de l'estàndard de dextran amb FeTNa es va realitzar ràpidament, només van ser necessaris uns minuts. En canvi, la dissolució del mateix estàndard però amb DMA / LiCl no es va aconseguir, tot i que va estar escalfant-se a 60°C durant uns dies. Per tal de tenir estàndards dissolts en el dissolvent orgànic, es va provar de fer la dissolució amb un altre tipus, en aquest cas, poliestirè; però, de nou, la dissolució no va tenir èxit. Aquest fet va provocar que no es pogués avaluar els pesos moleculars de les cel·luloses mitjançant cromatografia GPC dissolent-les amb DMA / LiCl.

- Impacte sobre el medi ambient

La utilització del dissolvent de ferro, tot i contenir NaOH, no és molt nociva amb el medi ambient i es pot fer ús al laboratori fora de la campana extractora. En canvi, la solució de DMA i LiCl s'havia de preparar dins la campana ja que requeria ser escalfada fins a 130°C i els vapors de DMA que es produïen no s'evacuaven amb facilitat.

Per tots aquests motius, es pot concloure que el millor dissolvent per a dissoldre la cel·lulosa és el tartrat sòdic de ferro (FeTNa), afirmant així la hipòtesi inicial observada durant els processos de dissolució de les mostres.

Tanmateix, el dissolvent de ferro té un inconvenient que no és present en el dissolvent orgànic. Al ser una solució bàsica fa malbé el vidre i altres materials i aparells utilitzats en el laboratori, com és el cas del viscosímetre i de la columna del cromatògraf. Per aquest motiu és necessària una neteja immediata amb abundant aigua destil·lada després de la utilització de qualsevol instrument que hagi estat en contacte amb FeTNa.

5.3. Avaluació de pesos moleculars

Els pesos moleculars de les diverses cel·luloses s'han avaluat al laboratori mitjançant dues tècniques diferents: viscositat i cromatografia GPC.

- VISCOSITAT

Per obtenir els valors dels pesos moleculars amb la viscositat, cal realitzar diferents etapes:

Primer de tot cal obtenir una dissolució de la cel·lulosa en cadascun dels dissolvents. En l'apartat 4.2. *Dissolvents de la cel·lulosa* s'explica detalladament tot el procediment que s'ha de seguir al laboratori per aconseguir-ho. En tots els casos, les dissolucions tenen una concentració de l'1%, però com resulta una solució molt viscosa i suposa uns temps en el viscosímetre molts grans, totes les dissolucions es dilueixen 5 vegades, obtenint així una concentració del 0,2%. No obstant, en algunes dissolucions no s'ha aconseguir dissoldre tota la quantitat de cel·lulosa desitjada. En aquests casos, cal extreure la part de sòlid que no s'ha dissolt, netejar-la, assecar-la i pesar-la per saber amb exactitud la concentració de la dissolució resultant.

Un cop s'han diluït totes les dissolucions, es realitza la viscositat de totes elles i dels dissolvents corresponents seguint el procediment explicat en el punt de 4.4. Mitjançant les fórmules que es troben en aquest mateix apartat, primer es calcula la viscositat intrínseca i, seguidament, el pes molecular del polímer. A continuació, a les taules 16, 17 i 18, es mostren els valors dels temps del dissolvent (t_0) i de la solució ($t_{\text{solució}}$) obtinguts al realitzar la viscositat, la concentració d'aquesta i la viscositat intrínseca calculada amb l'equació de Solomon i Ciuta ($[\eta]$) per a cada tipus de cel·lulosa dissolta en els diferents dissolvents.

CEL·LULOSA INDUSTRIAL	t_0 (s)	$t_{\text{solució}}$ (s)	Concentració (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)
FeTNa	53,26	181,70	0,20	7,60
DMA / LiCl	134,57	335,19	0,20	5,38
Cuen	38,84	75,83	0,16	4,70

Taula 16: Valors de temps, concentració i viscositat de la cel·lulosa industrial

COTÓ	t_0 (s)	$t_{\text{solució}}$ (s)	Concentració (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)
FeTNa	53,26	368,64	0,085	33,30
DMA / LiCl	134,57	909,39	0,184	15,08
Cuen	38,84	81,59	0,143	5,91

Taula 17: Valors de temps, concentració i viscositat del cotó

NATA DE COCO	t_0 (s)	$t_{\text{solució}}$ (s)	Concentració (g/dL)	$[\eta]$ (dL/g)
FeTNa	53,26	60,03	0,20	0,61
DMA / LiCl	134,57	203,52	1,00	0,44

Taula 18: Valors de temps, concentració i viscositat de la nata de coco

Per a realitzar el càlcul del pes molecular de la cel·lulosa és necessari el valor de les constants K i a , el qual depèn del dissolvent i de la temperatura de treball. En la taula 19 es mostren tant els valors de les constants com la temperatura a la que s'ha realitzat la viscositat [40].

Dissolvent	Temperatura (°C)	K (dL/g)	a
FeTNa	25	$5,31 \cdot 10^{-4}$	0,775
DMA/LiCl	30	$1,278 \cdot 10^{-6}$	1,19
Cuen	25	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,905

Taula 19: Constants de viscositat per a cada dissolvent

Finalment, els valors obtinguts de pes molecular, en g/mol, dels diferents tipus de cel·luloses segons els dissolvents en que s'han dissolt es troben en la taula 20 que hi ha a continuació:

Cel·luloses Dissolvents	Cel·lulosa indústria	Cotó	Nata de coco
FeTNa	234.004	1.549.253	8.887
DMA/LiCl	368.462	876.266	45.334
Cuen (CED)	106.196	136.579	--

Taula 20: Pesos moleculars obtinguts amb viscositat (g/mol)

Els valors dels pesos moleculars obtinguts de la cel·lulosa industrial i del cotó amb el dissolvent FeTNa i el dissolvent orgànic de DMA / LiCl, no difereixen gaire. Si es realitza el càlcul de l'error mitjançant logaritmes, s'observa que hi ha una diferència respecte el dissolvent de ferro de 3,67% per la cel·lulosa industrial i de 3,99 % pel cotó. En canvi, en la nata de coco, l'error és de 17,92%, una mica superior a la resta, possiblement perquè no s'ha assecat ni s'ha purificar correctament.

Els pesos moleculars amb cuen no són coherents ja que s'observa una gran diferència si es comparen amb els obtinguts a partir dels altres dos dissolvents, sobretot el cotó que difereix un 17% en comparació amb el cotó dissolt amb FeTNa. Aquest fet pot ser degut a una degradació excessiva de la cel·lulosa quan es dissol en cuen.

- GPC

La part inicial per portar a terme la cromatografia GPC és similar a la de la viscositat, és a dir, cal tenir una concentració de totes les dissolucions d'un 0,2%. A diferència de la viscositat, la cromatografia requereix d'uns estàndards. Aquests són polímers que presenten una estructura i unes propietats semblants a les del polímer que s'estudia, el seu pes molecular és conegut i es dissolen en el mateix dissolvent que les mostres – també amb una concentració del 0,2% - per tal de realitzar un calibrat per poder calcular el pes molecular del polímer present en les dissolucions de les mostres. Com el polímer que s'estudia en aquest projecte és la cel·lulosa, l'estàndard utilitzat és el dextran, un polisacàrid ramificat soluble en aigua, el més similar entre els presents al laboratori. La recta de calibrat s'obté mitjançant la injecció de tres dissolucions diferents de dextran, amb un pes molecular de 5.000, 80.000 i 750.000.

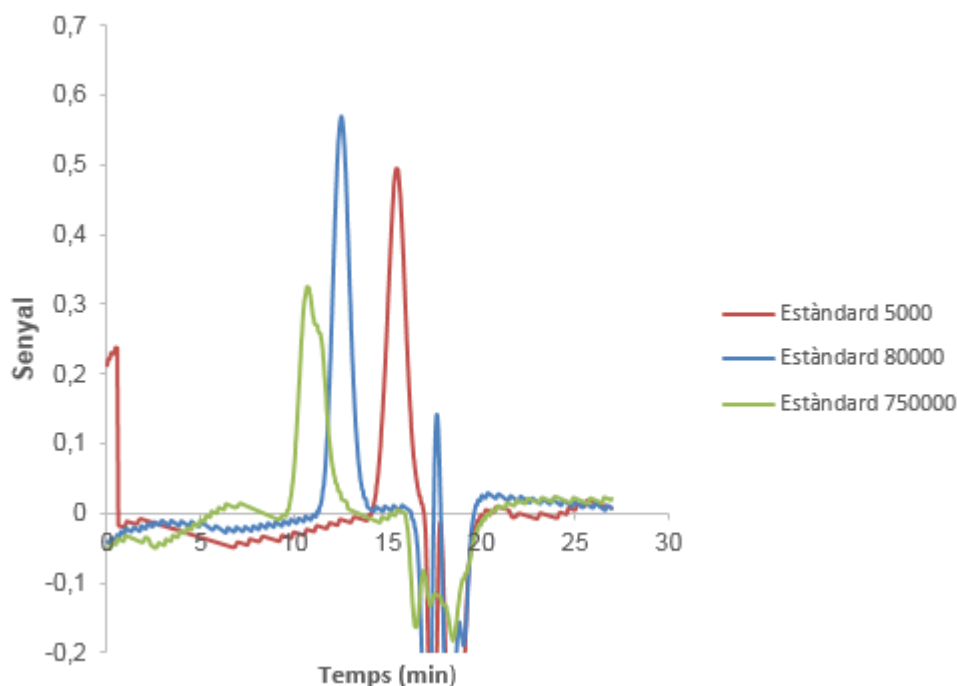
Seguidament, cal preparar el cromatògraf per tal de poder injectar les mostres. La primera mostra permet observar a quin temps surt el pic que indica el pes molecular del polímer. Aquest surt al voltant de 22 minuts, així doncs, el cromatògraf ha d'estar programat per a

treballar al voltant de 27 minuts. Un cop s'han injectat totes les mostres, es continua injectant els estàndards.

Quan ja s'ha injectat la dissolució de la cel·lulosa industrial, la del cotó, la de la nata de coco i els tres estàndards, es recull el seguit de números obtinguts pel cromatògraf i es procedeix a realitzar els càlculs pertinents.

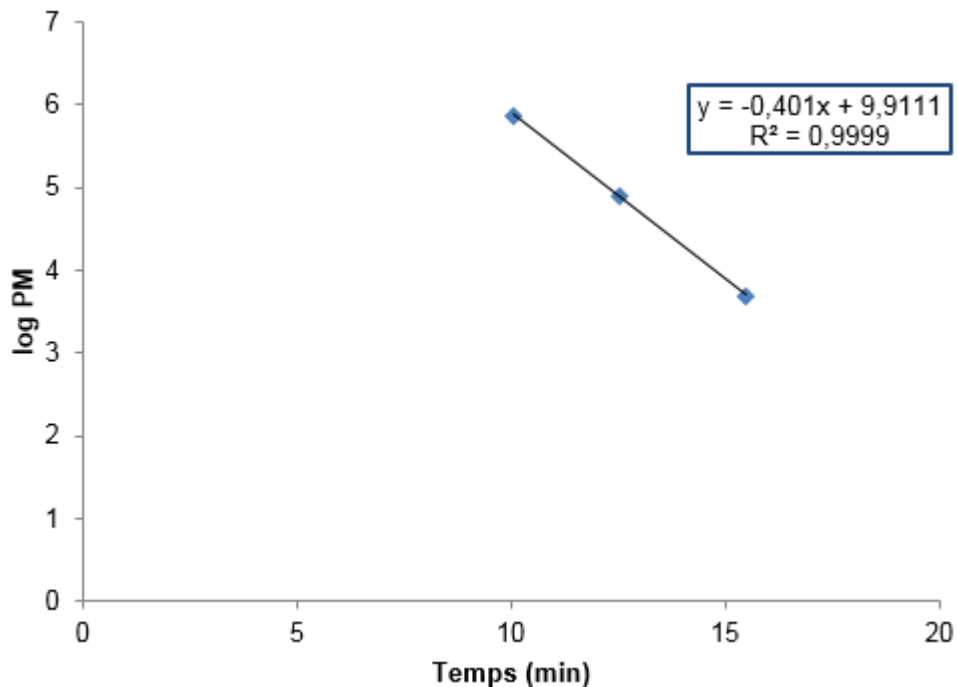
Per obtenir els resultats dels pesos moleculars, cal realitzar diferents passos. Primer de tot, s'ha d'obtenir la recta de calibrat mitjançant els estàndards. Per tal de realitzar aquest primer pas, es representa en una gràfica els senyals de cada estàndard en funció del temps, tal i com s'observa al gràfic 1, i es localitza el temps on el pic té un senyal més elevat, ja que aquest correspon al pes molecular estipulat. Per l'estàndard de 5.000, el temps és de 15,48 minuts; pel de 80.000 és de 12,52 minuts; i pel de 750.000 és de 10,05 minuts.

Observant el gràfic 1, es pot confirmar que els cromatogrames dels estàndards obtinguts són correctes ja que el pic de l'estàndard de menor pes molecular s'ha mostrat a un temps més tard que els altres dos. En canvi, el d'un pes molecular de 750.000, s'obté uns minuts abans que la resta. Això és degut, tal i com s'explica a l'apartat 2.7. *Teoria 5: Tècniques d'avaluació de pesos moleculars de polímers*, a que els materials porosos de la columna del cromatògraf retenen més temps a les cadenes polimèriques més petites, fent així que elueixin en un temps major que les cadenes amb un pes molecular major.



Gràfic 1: Senyals dels estàndards

En segon lloc s'obté la recta de calibrat mitjançant els temps de retenció anteriors i el logaritme en base 10 dels pesos moleculars dels estàndards. Aquesta recta té l'equació $y = -0,401 \cdot x + 9,9111$, que s'observa al gràfic 2 que es mostra a continuació.



Gràfic 2: Recta de calibrat

Seguidament, cada temps (x) es substitueix en la recta de calibrat i s'obté el valor del pes molecular (y) dels tres tipus de cel·lulosa que correspon a cada senyal del cromatògraf.

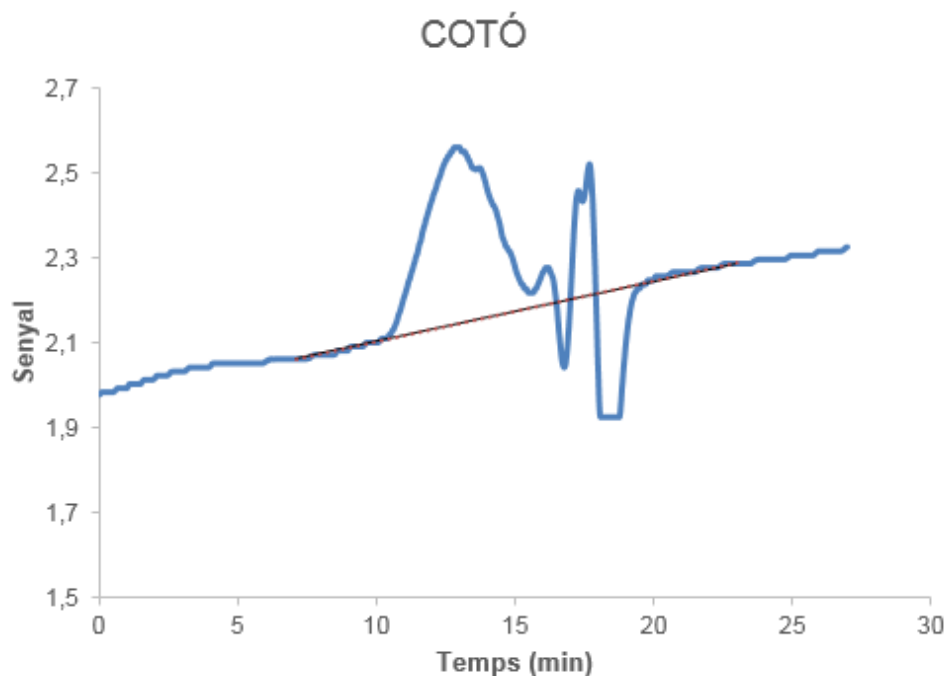
Per tal de calcular el pes molecular el número i en pes, cal realitzar una sèrie de càlculs. Primerament, es sectoritza la corba del cromatograma i es determina l'àrea de cada sector, ja que l'àrea d'aquests sectors es pot considerar una mesura de la concentració de les molècules del sector degut a que la resposta del detector és proporcional a la concentració.

Per tal de determinar l'àrea de cada sector, es realitza una línia base que representa la base del pic del polímer. Mitjançant la substitució dels temps del cromatograma en aquesta línia i la posterior diferència amb els senyals obtinguts en el GPC, s'obté l'àrea de tots els sectors que permet calcular el pes molecular mitjà en número (equació 19) i el pes molecular mitjà en pes (equació 20) seguint les següents fórmules.

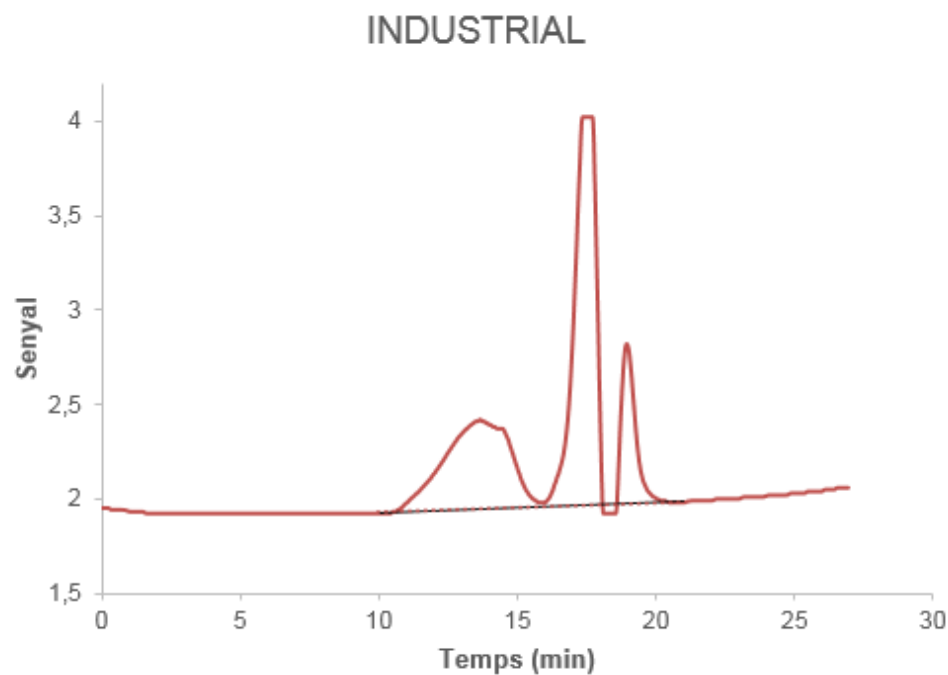
$$M_n = \frac{\sum A}{\sum \left(\frac{A}{M}\right)} \quad (\text{Eq 19}) \quad M_w = \frac{\sum (A \cdot M)}{\sum A} \quad (\text{Eq 20})$$

On A és l'àrea de cada sector i M és el pes molecular calculat anteriorment mitjançant la recta de calibrat.

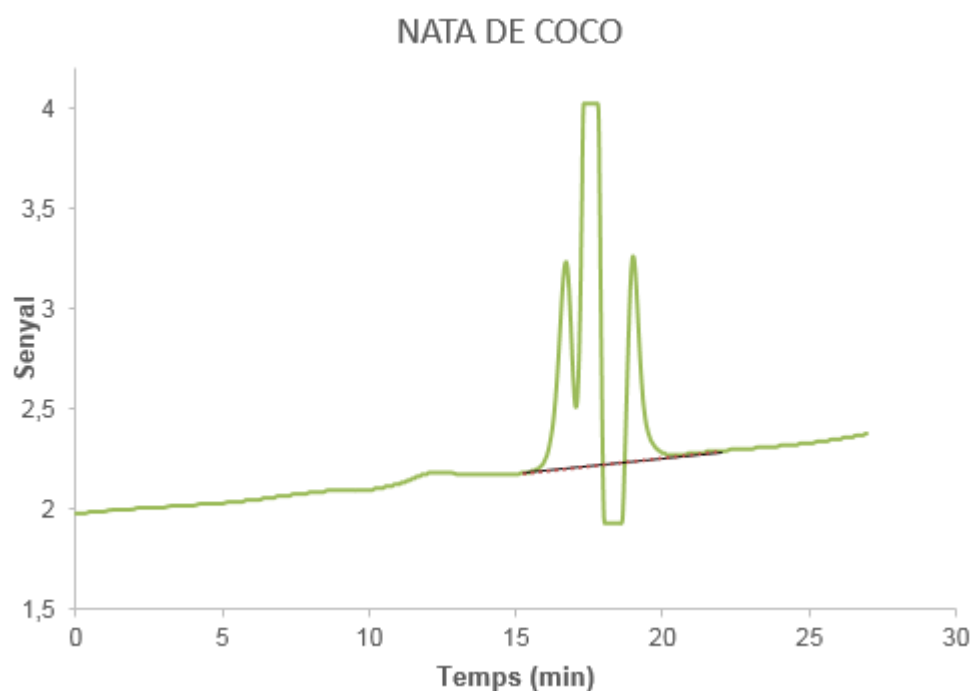
Als gràfics 3, 4 i 5 es representa la corba de cada cel·lulosa amb la línia base corresponent.



Gràfic 3: Cromatograma del cotó



Gràfic 4: Cromatograma de la cel·lulosa industrial



Gràfic 5: Cromatograma de la nata de coco

Realitzant els corresponents càlculs que s'han detallat anteriorment i mitjançant les fórmules dels pesos moleculars en número i en pes anteriors, els valors obtinguts per a cada tipus de cel·lulosa són els que es troben a la taula 21.

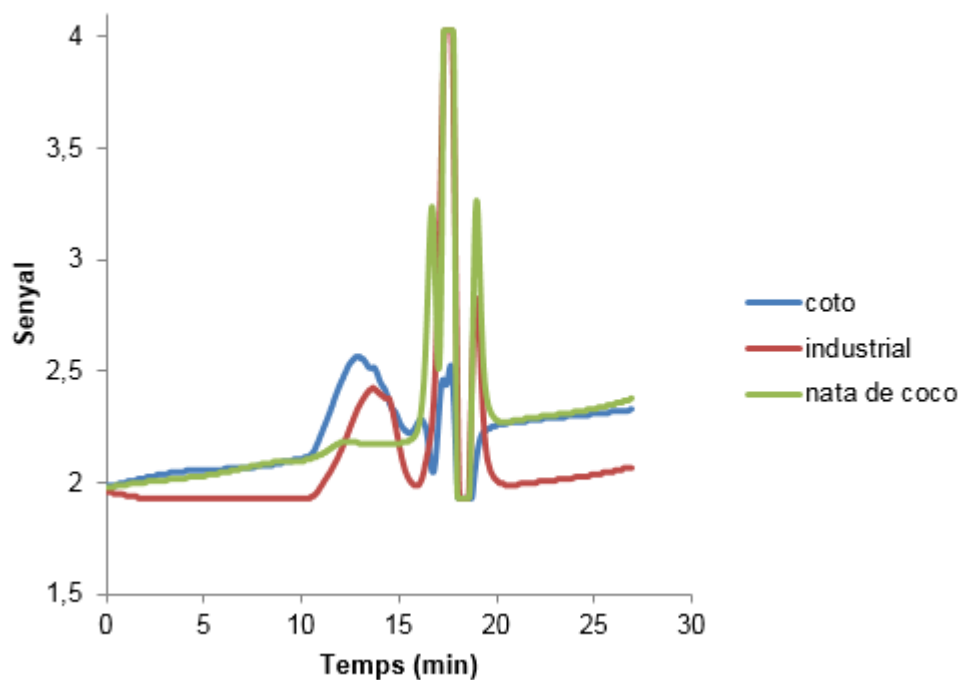
Tipus de cel·lulosa	Pes molecular en número (Mn)	Pes molecular en pes (Mw)
Cotó	30.184	75.124
Industrial	20.535	49.385
Nata de coco	1.669	1.735

Taula 21: Pesos moleculars obtinguts per GPC (g/mol)

Com era d'esperar, el pes molecular del cotó és major al pes molecular de la cel·lulosa industrial i molt més gran al de la nata de coco. Aquest resultat es podia preveure ja que amb la tècnica de viscositat també s'obté aquesta correlació. No obstant, els valors són molt petits ja que, segons la bibliografia, l'ordre de magnitud del pes molecular del cotó, per exemple, es troba al voltant d'un milió. Aquesta diferència és deguda a que l'estàndard

utilitzat no ha sigut el correcte i s'hauria de realitzar amb un altre que fos més semblant a la cel·lulosa.

Si s'observa el gràfic 6 també es veu la correlació de pesos moleculars mencionada anteriorment ja que la corba del cotó apareix a un temps menor en el cromatograma que la de la cel·lulosa industrial i que la de la nata de coco. És a dir, mentre el pic del cotó apareix al voltant de 13 minuts, el de la cel·lulosa industrial ho fa 1 minut després i el de la nata de coco es mostra als 16 minuts i mig, aproximadament.



Gràfic 6: Comparació de cromatogrames

5.4. Comparació dels resultats per producte i/o tècnica

Després de dur a terme diversos procediments al laboratori, es pot realitzar una comparativa entre els productes utilitzats i les tècniques que s'han fet servir.

Pel que fa als tipus de cel·lulosa, la que es dissol de manera més ràpida i completament és la cel·lulosa industrial. Això pot ser degut a que és un tipus de cel·lulosa tractada i que, per tant, està modificada per tal d'obtenir les propietats desitjades, com per exemple la solubilitat.

Seguidament es troba el cotó i la nata de coco, les quals requereixen d'un temps de dissolució major. En el cas del cotó, era un aspecte que es podia esperar ja que, com és el

tipus de cel·lulosa més pura que es troba a la natura i, per tant, té un pes molecular molt alt, la solució que es formava era molt viscosa i això provocava que costés més dissoldre-la. Per altra banda, amb la nata de coco, al ser unes postres i contenir algun producte més a part de cel·lulosa, ja es podia suposar que no seria el millor procediment o el millor dissolvent per a dissoldre-la.

Finalment, amb la cel·lulosa bacteriana s'ha trobat impossible la seva dissolució. Com a hipòtesi inicial, possiblement degut a la seva alta cristallinitat ja que és un tipus de cel·lulosa obtinguda per un altre alumne al laboratori de la universitat i el seu objectiu era aconseguir fabricar cel·lulosa bacteriana molt cristal·lina. Però, com s'ha indicat en l'apartat 5.1. *Caracterització de les cel·luloses*, mitjançant els espectres d'infraroig i de raig x s'observa que es tracta d'un polisacàrid però no exactament de tipus cel·lulòsic.

Respecte a la tècnica utilitzada per avaluar els pesos moleculars dels diferents tipus de cel·lulosa, es pot afirmar que la millor és la viscositat. Existeixen diversos motius que permeten fer aquesta afirmació:

Per una banda, puntualitzant en el dissolvent FeTNa i en el DMA / LiCl, els valors obtinguts per tots els tipus de cel·luloses són coherents amb la bibliografia. Depenent del dissolvent, els valors són majors o menors però tots ells són del mateix ordre de magnitud. A més, com que els pesos moleculars tenen una relació logarítmica entre ells, l'error comès entre el valor obtingut per un mateix tipus de cel·lulosa però dissolta en un dissolvent diferent és molt petit, inferior al 5%.

Per l'altra, el càlcul del pes molecular d'un polímer mitjançant viscositat es realitza a partir d'una equació i d'uns valors d'unes constants que es poden trobar bibliogràficament ja que són valors tabulats. A diferència de la cromatografia GPC, la viscositat no necessita cap calibrat i, per tant, no és necessària la dissolució de cap estàndard. Per aquest motiu, els problemes presents a l'hora de dissoldre els estàndards i de la utilització d'un estàndard que no era l'adequat (dextran) no han repercutit en l'avaluació dels pesos moleculars mitjançant viscositat.

6. Planificació

La durada aproximada per a la realització d'aquest projecte és d'uns 5 mesos, exactament de 20 setmanes.

A l'hora de fer la planificació inicial, cal tenir en compte totes les activitats que conformen el projecte i la durada que suposarà cadascuna d'aquelles. A grans trets, el treball es divideix en una recerca bibliogràfica d'informació teòrica sobre els aspectes bàsics d'estudi i una part experimental on es duen a terme tots els assaigs de laboratori per assolir els objectius marcats.

En quant a la recerca bibliogràfica, la dedicació de temps que comporta la recopilació d'informació teòrica i l'estudi dels reactius que es necessiten per poder realitzar les diverses tasques de dissolució és de 2 setmanes cadascuna.

Pel que fa a la part experimental, és la part del projecte que necessita més temps per a la seva realització. Així doncs, la preparació de cada dissolvent i de totes les dissolucions de cel·lulosa, tenint en compte totes les repeticions que s'han hagut de fer i totes les alternatives provades, suposa una durada de 8 setmanes.

La caracterització de les diferents cel·luloses mitjançant raig X i espectroscòpia d'infraroig, ha suposat un temps d'1 setmana ja que, pel cas de la caracterització amb raig X, les mostres han sigut enviades al Campus Besòs, a diferència de l'infraroig que s'ha pogut realitzar al laboratori. En aquesta setmana també s'inclou el temps necessari per realitzar les observacions dels resultats obtinguts.

El temps que es necessita per a realitzar les dues tècniques d'avaluació de pesos moleculars i els respectius càlculs per a totes les mostres ha estat de 2 setmanes per la viscositat i d'1 setmana per la cromatografia.

Finalment, l'última activitat a fer per concloure el projecte és redactar la memòria incloent la informació teòrica, els procediments experimentals que s'han dut a terme i els resultats obtinguts, afegint-hi les referències necessàries en cada apartat. La durada total d'aquesta última tasca és de 4 setmanes.

La manera d'il·lustrar tota aquesta planificació és mitjançant un diagrama de Gantt. Pel cas d'aquest projecte és el que es troba a continuació, a la taula 22.

Activitat \ Setmana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Recull d'informació teòrica																				
Estudi de reactius necessaris																				
Preparació dissolvents i dissolucions																				
Caracterització i observacions																				
Viscositat i càlculs																				
Cromatografia i càlculs																				
Redacció memòria																				

Taula 22: Diagrama de Gantt

7. Estudi econòmic

Un cop s'ha realitzat tot el projecte, cal fer un estudi econòmic sobre les despeses que s'han produït. Els costos que es consideren a l'hora de realitzar l'estudi són: costos d'instrumentació, costos de material i costos del temps que hi dediquen les persones que duen a terme tot el treball.

En primer lloc es troben els costos d'instrumentació, que fan referència a tot el material de laboratori que s'ha fet servir, com és el cas de pipetes, provetes, erlenmeyers, agitadors, estufes... Aquests costos abasten des de l'amortització de la instrumentació fins al consum d'energia que suposa la seva utilització, passant pel manteniment que necessiten.

Pel que fa a les pipetes, les provetes, els erlenmeyers, els vasos de precipitats, les espàtules, els vidres de rellotge i la resta d'utensilis que es fan servir al laboratori per a preparar mescles i dissolucions, es suposa un cost fix de 200 €.

Pels materials elèctrics, com el preu depèn del temps de funcionament, la taula 23 recull el cost total en funció del temps total que s'han fet servir.

Instrument	Preu (€/h)	Temps de funcionament (h)	Cost total (€)
Agitador	0,5	700	350
Nevera	0,2	2184	436,8
Congelador	0,2	48	9,6
Estufa	0,2	96	19,2
Centrífuga	1	1	1

Cost total

816,6 €

Taula 23: Costos degut al funcionament dels materials elèctrics

En segon lloc, els costos de material impliquen els reactius químics utilitzats per a obtenir totes els diferents dissolvents necessaris per a dissoldre la cel·lulosa. Per calcular-los cal saber quins reactius s'han utilitzat, la quantitat necessària i el seu preu. En la taula 24 es mostra cada reactiu, els preus en el mercat i el cost total que suposa aquesta part del projecte.

Producte	Quantitat (g)	Preu (€/kg)	Cost total (€)
Cel·lulosa industrial	5,1	9,00	0,046
Cel·lulosa bacteriana	2,4	--	--
Cotó	2,5	20,00	0,05
Nata de coco	1,2	20,00	0,024
NaOH	174,96	21,31	3,73
Àcid tartàric	135	89,90	12,14
Nitrat de ferro III (Fe(NO ₃) ₃)	80,8	59,60	4,82
Clorur de ferro III (FeCl ₃)	27,03	74,28	2,01
Urea	42,96	46,00	1,98
Tiourea	25,17	103,20	2,60
N,N– dimetilacetamida	149,6 mL	71,31 €/litre	10,67
Clorur de liti (LiCl)	11,2	164,96	1,85
Metanol	9,6 mL	18,68 €/litre	0,18
Etilendiamina	13,3 mL	37,15 €/litre	0,49
CuSO ₄ ·5H ₂ O	25	62	1,55
fluorur de tetrabutylamoni (TBAF)	2,5	2410	6,03
Dimetilsulfòxid (DMSO)	20 mL	64,45 €/litre	1,29
Dextran	0,006	1401 €/g	8,41

Cost total**57,87 €⁰**

Taula 24: Costos de material

La taula 25 mostra el cost degut a l'amortització de la maquinaria.

Màquina	Preu (€/any)	Temps de funcionament (dies)	Cost total (€)
Cromatògraf GPC	1300	3	17,33
Columna PLaquagel	313,4	1	1,39
Columna PLgel minimix-C	325,6	2	2,89
Viscosímetre	32	12	1,71

Cost total 23,32 €

Taula 25: Cost per amortització

El càlcul s'ha realitzat suposant que un any consta de 225 dies de treball i que la maquinaria té uns anys de vida diferents: el cromatògraf dura 15 anys, les columnes 5 anys i el viscosímetre 10 anys.

També cal tenir en compte el cost que suposa la caracterització de les mostres. A la taula 26 es mostren les dues tècniques que s'han fet servir i el cost respectiu. Pel cas dels raig X, cada assaig té un cost d'uns 75€, mentre que l'espectroscòpia d'infraroig val 30€ l'assaig.

Tècnica	Preu (€/assaig)	Nº assaig	Cost total (€)
Raig X	75	3	225
Espectroscòpia IR	30	6	180

Cost total 405 €

Taula 26: Cost de les tècniques de caracterització

Finalment, darrera de la realització del projecte hi ha un personal que també suposa uns costos degut al temps que hi dediquen. Es pot considerar que es necessita un director i un investigador. A la taula 27 es mostra la despesa total.

Personal	Preu (€/h)	Temps dedicat (h)	Cost total (€)
Director	30	200	6000
Investigador	12	600	7200

Cost total 13200 €

Taula 27: Cost de personal

Sabent tots aquests costos mencionats, el cost total que suposa la realització d'aquest projecte és de 14.702,79 €, sense impostos.

8. Impacte ambiental

A l'hora de realitzar un projecte d'investigació, és important avaluar l'impacte ambiental que suposa i intentar reduir al màxim tots els efectes negatius que pugui generar la seva realització. Així doncs, cal abocar els residus generats als recipients específics, emetre la mínima quantitat de vapors a l'atmosfera utilitzant correctament la campana extractora, no fer un ús innecessari de l'aigua i fer un consum elèctric moderat per tal de no generar grans quantitats de CO₂.

- RESIDUS

En el cas d'aquest projecte, s'han generat diferents tipus de residus en el moment de la preparació dels dissolvents per dissoldre la cel·lulosa. Pel que fa al dissolvent FeTNa, com la mescla conté ferro, àcid tartàric i NaOH i, per tant, és una solució bàsica, es pot abocar per la pica però neutralitzant-la prèviament. El mateix passa amb el dissolvent que conté urea, tiourea i NaOH. Tot són substàncies que poden anar per la pica, excepte el NaOH que es contraresta afegint àcid.

Altres substàncies no es poden llençar per la pica ja que són elements que generen grans problemes en el medi ambient. Aquests s'han de recollir en uns recipients especials per després enviar-los a les plantes que s'encarreguen del seu tractament. Dels residus que s'han generat al laboratori, totes les solucions que continguin el dissolvent de cuen s'han de posar al recipient de dissolucions inorgàniques ja que contenen coure, mentre que els dos dissolvents orgànics que s'han fet servir, és a dir, el format per DMA / LiCl i el del líquid iònic, s'aboquen al recipient de dissolucions orgàniques ja que contenen dimetilacetamida i dimetilsulfòxid.

Els residus no només han estat de substàncies químiques, sinó de material també. Totes les pipetes Pasteur i els guants utilitzats han estat dipositats en els recipients pertinents per després desfer-se d'ells de manera correcta.

- DESPESA D'AIGUA

A banda dels residus, també s'han de tenir en compte les despeses d'aigua. Al llarg del projecte s'ha hagut de realitzar una filtració al buit durant 3 hores per tal de produir Cu(OH)₂. Sabent que el cabal de l'aixeta és de 7,5 l/min:

$$3 \text{ hores} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}} \cdot \frac{7,5 \text{ litres}}{1 \text{ min}} = 1350 \text{ litres}$$

Les dissolucions preparades suposen aproximadament 1800 mL, és a dir, 1,8 litres. A aquest valor se li ha de sumar 10 litres necessaris pel bany d'aigua del viscosímetre i l'aigua que s'ha fet servir per netejar els utensilis, uns 200 litres.

Tenint en compte tots aquests valors, la despesa total d'aigua és de 1561,8 litres.

- GENERACIÓ DE CO₂

Finalment, a l'estudi de l'impacte ambiental s'ha d'incloure els kg de CO₂ que s'han generat amb la utilització d'aparells elèctrics i que, per tant, són emesos a l'atmosfera. Se suposa que el consum de la nevera és de 284 kWh, el dels agitadors és de 120 kWh, el de l'estufa són uns 100 kWh i el del cromatògraf són uns 48 kWh ja que consumeix 2000 W i s'ha fet servir durant 3 dies unes 8 hores al dia. Sabent això, el consum total ha estat de 552 kWh.

Ha partir de les dades que ha publicat la Oficina Catalana del Canvi Climàtic, se sap que el factor d'emissió associat a l'energia elèctrica estimat al 2015 va ser de 302 g CO₂/kWh.

$$552 \text{ kWh} \cdot \frac{302 \text{ g CO}_2}{1 \text{ kWh}} = 166704 \text{ g CO}_2 = 166,7 \text{ kg CO}_2$$

Així doncs, la realització d'aquest projecte suposa una emissió de 166,7 kg de CO₂ a l'atmosfera.

Conclusions

Les conclusions que es poden extreure un cop s'ha realitzat tot el projecte, tant experimentalment com amb els posteriors càlculs, són les següents:

S'ha provat diversos dissolvents, tant aquosos com orgànics, per dissoldre la cel·lulosa d'origens diferents. No en tots els casos s'ha comprovat que és soluble, fet que és coincident en les observacions de molts científics, encara que s'hagin publicat resultats indicant el contrari.

El millor dissolvent entre els utilitzats és el tartrat sòdic de ferro i el pitjor, el format per urea. Es pot afirmar perquè amb en FeTNa s'ha dissolt de manera relativament ràpida i sense problemes els tres tipus de cel·luloses utilitzades per avaluar els pesos moleculars. En canvi, el dissolvent que conté urea i tiourea no ha dissolt cap mostra, ni la cel·lulosa industrial que és la més fàcil de dissoldre amb qualsevol dissolvent provat. En el cas del dissolvent DMA / LiCl, s'ha aconseguit una bona dissolució, però té l'inconvenient que es necessita molt més temps que en el dissolvent de ferro. En cuen es considera que s'ha aconseguit una dissolució, tot i que els valors de pes molecular obtinguts no són correctes, segurament degut a la degradació de la cel·lulosa.

D'entre les diferents mostres de cel·lulosa utilitzades, el pes molecular del cotó és major al de la cel·lulosa industrial i molt major al de la nata de coco. Aquest fet s'ha pogut comprovar mitjançant la tècnica de la viscositat i la tècnica de la cromatografia GPC.

No es pot fer una comparativa amb la cel·lulosa bacteriana ja que ha sigut impossible de dissoldre amb cap dels dissolvents utilitzats degut a que, mitjançant les tècniques de caracterització de raig X i d'espectroscòpia d'infraroig, s'ha observat que és un polisacàrid però diferent a la cel·lulosa.

Amb la viscositat s'han obtingut valors de pes molecular de polímers molt pròxims als bibliogràfics. En el dissolvent tartrat sòdic de ferro, el cotó té un pes molecular de gairebé 1.600.000 g/mol, la cel·lulosa industrial de 235.000 g/mol i la nata de coco de 8.900 g/mol; i pel dissolvent orgànic de DMA / LiCl els valors de pes molecular obtinguts són de 880.000 g/mol pel cotó, de 370.000 g/mol per la cel·lulosa industrial i de 45.350 g/mol per la nata de coco. En canvi, els valors obtinguts amb la cromatografia GPC no són correctes en referència als bibliogràfics ja que són valors de pes molecular molt petits. La causa d'aquests resultats és que el calibrat que s'ha realitzat mitjançant l'estàndard de dextran ha sigut incorrecte i, per tant, és una tècnica que implica la necessitat d'un estàndard adequat. Si no es disposa d'aquest, l'ordre de magnitud dels valors obtinguts no és el correcte.

A partir de l'estudi econòmic i avaluant tots els costos que suposa la realització del projecte, tant en reactius, en material, en maquinaria i en personal, el cost total del projecte ascendeix a 14.702,79 €, sense tenir en compte els impostos.

Finalment, dur a terme tota aquesta investigació suposa un impacte sobre el medi ambient, el qual s'ha de minimitzar sempre que sigui possible. Per a fer-ho, els residus generats s'han d'abocar en els recipients corresponents per poder-los transportar a les plantes que s'encarreguen de tractar-los. A banda dels residus, la realització del projecte suposa una despesa d'aigua d'uns 1600 litres i una generació de 170 kg de CO₂.

Agraïments

Vull donar especialment les gràcies al meu tutor del Treball Final de Grau, el Jordi Bou, per guiar-me durant tot el projecte, per mostrar la seva disponibilitat en qualsevol moment per a resoldre els meus dubtes i per facilitar-me el treball en el dia a dia en el laboratori.

Mencionar també a la meva família i als meus amics més propers per donar-me força, no només durant aquest últim quadrimestre de la carrera, sinó al llarg de tots els estudis realitzats.

Bibliografía

- [1]. Carreño Pineda, L., Caicedo Mesa, L.A., y Martínez Riasco, C. A. *Técnicas de Fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión*. 16, Colombia: Universidad EAFIT, 2012, Vol. 8. ISSN: 1794 – 9165
- [2]. Wüstenberg, T. *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2014.
- [3]. Cellulose. Departamento de Ciencias de Polímeros, Universidad del Sur de Mississipi, 1995. Data de consulta: 7 d'agost 2017. Disponible a: <http://www.pslc.ws/spanish/cell.htm>
- [4]. Celulosa. Ecured. Data de consulta: 7 d'agost 2017. Disponible a: <https://www.ecured.cu/Celulosa>
- [5]. Sanz Tejedor, A. *Tecnología de la celulosa. La industria papelera*. Química orgánica industrial. Data de consulta: 7 d'agost 2017. Disponible a: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php>
- [6]. Sturcova A., His I., Apperley D.C., Sugiyama J., Jarvis M.C. *Structural details of crystalline cellulose from higher plants*. *Biomacromolecules* 5:1333-1339, 2004.
- [7]. Credou, J., Berthelot, T. *Cellulose: from biocompatible to bioactive material*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, vol. 2, no 30, p. 4767-4788
- [8]. Kontturi, E., Tammelin, T., Österberg, M. *Cellulose – model films and fundamental approach*. *Journal of Chemical Society Reviews*, 2006.
- [9]. Klemm, D., Schmauder, H.P., and Heinze, T. *Cellulose*. *Biopolymers Online*, 275–287, 2005.
- [10]. *Información técnica y comercial de la celulosa*. 1995. Data de consulta: 12 setembre 2017. Disponible a: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/celulosa-cxzj.html>
- [11]. Borzani, W., Souza, S.J. *Mechanism of the film thickness increasing during the bacterial production of cellulose on non-agitated liquid media*. *Biotechnology Letters*, 1995, vol. 17, no 11, p. 1271-1272.
- [12]. Klemm, D., *Bacterial synthesized cellulose—artificial blood vessels for microsurgery*. *Progress in Polymer Science*, 2001, vol. 26, no 9, p. 1561-1603.

- [13]. Carreño Pineda, L. D., *Efecto de las Condiciones de Cultivo y Purificación sobre las Propiedades Fisicoquímicas y de Transporte en Membranas de Celulosa Bacteriana*. 2011. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia.
- [14]. Chao, Y. *Bacterial cellulose production by Acetobacter xylinum in a 50 – l internal – loop airlift reactor*. Biotechnology and bioengineering, 2000, vol. 68, no 3, p. 345-352.
- [15]. Beltramino, F. *Enzymatic-assisted preparation of nanocrystalline cellulose from non-wood fibers*. Celulosa Nanocristalina, Tesis Doctoral en Ingeniería Papelera. ESEIAAT, UPC. 2017.
- [16]. Hielscher. *Ultrasonic Production of Nano-Structured Cellulose*. Ultrasound Technology. Data de consulta: 2 d'octubre 2017. Disponible a: <https://www.hielscher.com/ultrasonic-production-of-nano-structured-cellulose.htm>
- [17]. Carbajo, J.M., Santos, S., Villar, J.C. *Celulosa bacteriana*. Research Gate. 2015
- [18]. Cruz, C.G. *Desarrollo de nanocompuestos basados en celulosa bacteriana para aplicaciones biomédicas*. Valencia. 2014.
- [19]. Steinbüchel, A. *Biotechnology of Biopolymers. From synthesis to Patents*. Weinheim: Wiley – VCH. ISBN 3-527-31110-6. 2005.
- [20]. Artiaga, R., García, L., Mier, J. L. *Síntesis de polímeros. Pesos moleculares. Conformación y configuración*. Universidade da Coruña. p. 12-15
- [21]. Muñoz, S. *Assignatura de Polímer a la industria*. ETSEIB, UPC. 2017
- [22]. Giraldo Pedraza, J. D. *Peso molecular y métodos de determinación en los polímeros*. Universidad de Concepción, 2014. p. 13-26
- [23]. García Breijo, F. J. *La célula vegetal. Estructura celular e intercomunicaciones*. Biología vegetal. Data de consulta: 20 d'agost 2017. Disponible a: <http://biovegetal.es/docencia-asignaturas-impartidas/biolog%C3%ADa-de-la-plantas/tema-1/>
- [24]. *La pared celular*. 2004. Data de consulta: 3 de gener 2018. Disponible a: <https://www.asturnatura.com/articulos/envoltura-celular/pared-celular.php>

- [25]. *Tecnología de la madera*. Data de consulta: 20 d'agost 2017. Disponible a: <https://sites.google.com/site/tecnologiadelamadera/bosques/bosques-plantados/celulosa>
- [26]. *Papel de madera*. Los árboles invisibles. 2014. Data de consulta: 3 de gener 2017. Disponible a: <http://losarbolesinvisibles.com/papel-de-madera/>
- [27]. *Composición química del algodón*. Industria algodonera. Data de consulta: 20 d'agost 2017. Disponible a: <https://industrialgodonera.wikispaces.com/composici%C3%B3n>
- [28]. Alija, J. *La nata de coco*. 2017. Data de consulta: 10 de novembre 2017. Disponible a: <http://www.joseanalija.com/nata-de-coco/>
- [29]. Heinze, T., Koschella, A. *Solvents Applied in the Field of Cellulose Chemistry – A Mini Review*. University of Jena, Germany. Vol. 15, nº 2, 2005, p. 84-88.
- [30]. Bayer, G. F. *A study of the Iron-Tartrate-Alkali System and its Complexing Reaction with Cellulose-Related Polyhydroxy Compounds*. The Institute of Paper Chemistry. 1964
- [31]. Bahar Öztürk, H., Bechtold, T., Vu-Manh, H. *Swelling and dissolution mechanism of lyocell fiber in aqueous alkaline solution containing ferric tartaric acid complex*. Cellulose, 2010, p. 521-532
- [32]. Zhang, L., Zhou, J. *Solubility of Cellulose in NaOH / Urea Aqueous Solution*. Polymer Journal, Vol. 32, No. 10, 2000, p. 866-870
- [33]. Liu, R., Liu, Z. Huang, Y., Kang, H., Xiang, J., Zhang, C. *Dissolution Mechanism of Cellulose in N,N-Dimethylacetamide / Lithium Chloride: Revisiting through Molecular Interactions*. The Journal of Physical Chemistry, 2014, p. 9507-9514
- [34]. Dupont, A. L., Mortha, G. *Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose*. Journal of Chromatography A, 2004, p. 129-141
- [35]. British Standard. *Determination of limiting viscosity number of cellulose in dilute solutions – Part 1: Cupri-ethylene-diamine (CED) method*. 2006. p. 8

- [36]. Dicke, R., Heinze, T., Klohr, E. A., Koch, W., Koschella, A., Kull, A. H. *Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, p. 627-631
- [37]. Oberlerchner, J. T., Potthast, A., Rosenau, T. *Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose*. Molecules, 2015.
- [38]. Granström, M. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. University of Helsinki. 2009
- [39]. Bou, J. *Caracterització de compostos orgànics per espectroscòpia infra-roja (IR) i de ressonància magnètica nuclear (RMN)*. ETSEIB, UPC.
- [40]. Kasaai, M. R. *Comparison of Various Solvents for Determinations of Intrinsic Viscosity and Viscometric Constants for Cellulose*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 2002, p. 2189-2193